

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/102923 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 9/02, G01T 1/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05972
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 14 日 (14.06.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-181418 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 由紀 (TANAKA, Yuki) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 木島 直人 (KIJIMA, Naoto) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 中村 振一郎 (NAKAMURA, Shinichirou) [JP/JP]; 〒227-0033 神奈

川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内 Kanagawa (JP). 入江 正浩 (IRIE, Masahiro) [JP/JP]; 〒814-0015 福岡県福岡市早良区室見四丁目 2 4 番 2 5 - 7 0 6 号 Fukuoka (JP). 入江 せつ子 (IRIE, Setsuko) [JP/JP]; 〒590-0134 大阪府堺市御池台 3 5 - 2 2 - 6 Osaka (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 島本鋼業ビル Tokyo (JP).

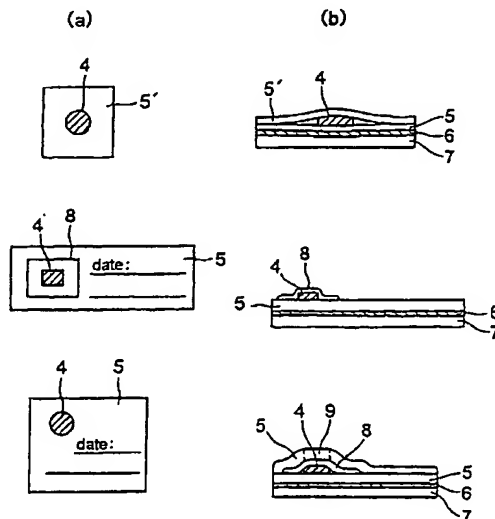
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCROMIC MATERIAL AND COLOR DOSE METER USING THE SAME

(54) 発明の名称: フォトクロミック材料およびこれを用いたカラー線量計



(57) Abstract: A photochromic material which comprises an illuminant emitting a light by the irradiation of a radiation thereto and a diarylethene type photochromic compound having a specific structure; and a color dose meter using the photochromic material. The dose meter can be used for detecting a radiation irradiated with good efficiency and determining the dose of the radiation with improved sensitivity.

[続葉有]



添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

照射された放射線を効率的に検出し、その線量を高い感度で測定できるようにする。放射線の照射により発光する発光体と、特定構造のジアリールエテン系フォトクロミック化合物とを含有する、フォトクロミック材料およびこれを用いたカラー線量計。

## 明 細 書

フォトクロミック材料およびこれを用いたカラー線量計

## 技術分野

本発明は、放射線量測定に好適に用いられるフォトクロミック材料、およびこれを利用した、放射線量を簡便に測定できるカラー線量計に関する。

## 背景技術

X線やガンマ線などを用いた放射線照射処理は、医療用具の滅菌を目的として従来より行われているが、近年は、輸血による移植片対宿主病（GVHD）の発病予防のため、輸血用血液に対しても行われている。

一般に、必要量の放射線が対象物に照射されたか否かを調べるためには、放射線照射によって不可逆的に変色する物質を含む、インジケータを被照射物の間に混在させ、放射線照射後に取り出して、その変色により確認する方法が取られている。

例えば、医療用具の放射線滅菌のインジケータとしては、ロイコ色素などの酸化還元色素とポリ塩化ビニルを用いたものが実用化されている。このインジケータは、5000 Gy以上の放射線照射により変色する。

ところが輸血用血液への放射線照射量は通常15～50 Gy程度であるため、このインジケータでは照射の有無を検知できない。

特開平2-201440号公報には、15～50 Gyの放射線照射で変色するインジケータとして、塩化カリウムなどのアルカリハライドに、カルシウムなどの金属をドープした放射線変色組成物が開示されている。しかし、一般にアルカリ金属のハロゲン化合物は水分に弱いことが知られており、水分に接触することの多い医療現場での利用には不利であった。また、変色部分が、室内光などの環境光により退色しやすいという欠点があった。

特開平2000-65934号公報には、放射線により電子受容性を示す有機化合物と、呈色性の電子供与性有機化合物からなる線量計が開示されている。しかし、開示されている電子供与性有機化合物は、一般的に水分や空気中の不純物に影響を受けやすいということが知られているものであり、これを用いた線量計は保存安定性が低いという欠点があった。また、このようなインジケータは消色不能で、再使用できないものが多い。

放射線感応性を示し、取扱が容易な、フォトクロミック化合物を線量計に使用

することが提案されている。

例えば特開平 2-216493 号公報には、蛍光を発するシンチレータを含む層と、このシンチレータの発する蛍光に感応して変色するジアリールエテン化合物を含む層を有する、積層体からなる放射線感応表示シートが開示されている。ただ、この文献中で使用されている 2, 4, 5-トリメチルチエニルマレイン酸無水物等のマレイン酸無水物系ジアリールエテン化合物は、放射線に対する感度が不充分である。また、マレイン酸無水物部分が水分によって加水分解するために、保存安定性が悪いという欠点があった。

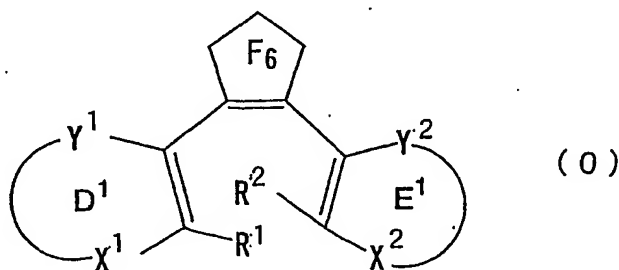
特開平 11-258348 号公報には、熱不可逆性のジアリールエテン化合物を用いた線量計が記載されている。この公報記載の、熱的に安定かつ可逆的なジアリールエテン化合物を使用することにより、比較的低線量の放射線でも正確に測定することができる。しかし、輸血用血液への一般的な照射量である 15~50 Gy 程度の低線量の放射線を測定するには、かなり厚みを増す必要があった。

本発明は、環境に左右されることなく使用でき、保存安定性もよく、かつ低線量の放射線でも検出可能なインジケータを提供することを目的とする。

#### 発明の開示

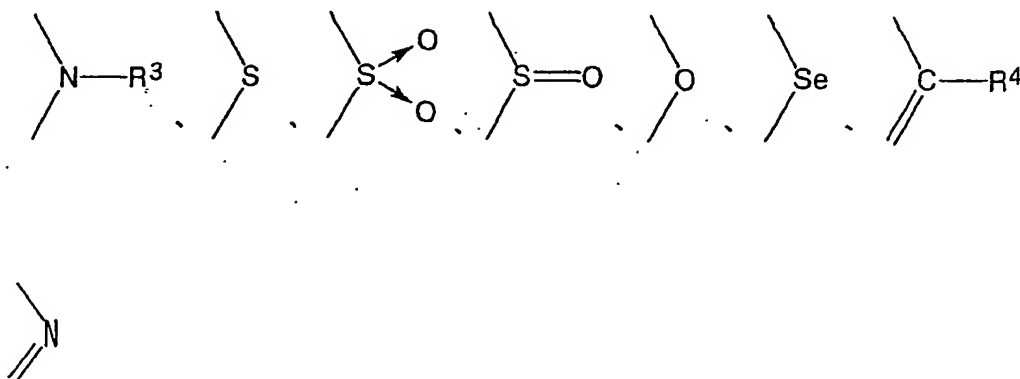
本発明者らは鋭意検討の結果、特定の骨格を有するジアリールエテン化合物(フォトクロミック化合物)と、放射線照射により発光する発光体を併用することにより、上述の課題が解決できることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、放射線の照射により発光する発光体と、ジアリールエテン化合物とを、含有するフォトクロミック材料において、該ジアリールエテン化合物が下記一般式(0)で表わされ、かつ該ジアリールエテン化合物の開環体または閉環体の吸収スペクトルと、該発光体の発光スペクトルとが、重複していることを特徴とする、フォトクロミック材料に存する。



ただし、上記一般式(0)において、基 R¹および基 R²は各々独立に、アルキル

基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。基  $X^1$ 、基  $X^2$ 、基  $Y^1$  および基  $Y^2$  各々独立に、



のいずれかを表わす。

基  $R^3$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

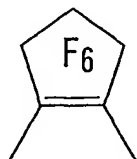
基  $R^4$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

環  $D^1$  は、基  $X^1$ 、基  $Y^2$  およびこれらと結合する 2 つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい、5 員環または 6 員環の芳香族環を表わし、環  $E^1$  は、基  $X^2$ 、基  $Y^2$  およびこれらと結合する 2 つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい、5 員環または 6 員環の芳香族環を表わす。

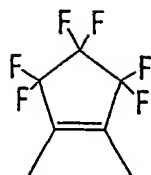
環  $D^1$  および環  $E^1$  にはさらに、置換されていてもよい 5 員環または 6 員環の芳香族環が縮合していてもよい。

また、本発明の別の要旨は、該フォトクロミック材料を用いて作成された、カラー線量計に存する。

本明細書において、



とは、



と同義である。

#### 図面の簡単な説明

図 1：本発明のカラー線量計としての積層体の層構成の一例を模式的に示す断面図である。

図 2：本発明のカラー線量計としての積層体の層構成の他の例を模式的に示す断面図である。

図 3：発光体の発光スペクトルと、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルとの重複を説明する図である。実線はジアリールエテン化合物の吸収スペクトル、点線は発光体の発光スペクトルを示す。

図 4：本発明のシール状カラー線量計の一例を示す図である。(a)は正面図、(b)は断面図である。

図 5：本発明のタグ状カラー線量計の一例を示す図である。

#### 符号の説明

- 1, 1' 支持層
- 2, 2' 発光層
- 3 フォトクロミック層
- 4 フォトクロミック材料
- 5 遮光性基材
- 5' 紫外線吸収性の透明基材
- 6 接着剤層または両面テープ
- 7 剥離紙
- 8 紫外線吸収性の透明フィルム
- 9 開口部または紫外線吸収剤を含有する透明部
- 10, 11 積層体(カラー線量計)
- 20 タグ状カラー線量計
- 30 血液バッグ

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をより詳細に説明する。

(1) フォトクロミック材料の構成

(1-1) ジアリールエテン化合物

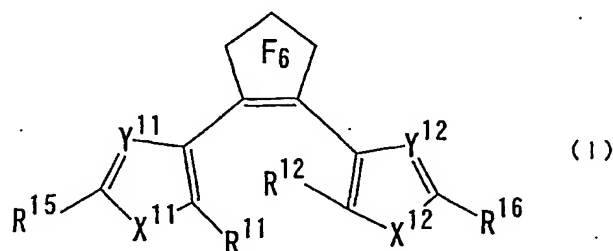
ジアリールエテン化合物とは、前述したように、光や放射線の照射により、異性化反応を生じる化合物のことをいう。

本発明で使用するジアリールエテン化合物は、上記一般式(0)で表わされる化合物である。

なお、一般式(0)における環Dおよび環Eが有しうる置換基に特に制限はないが、好ましくは基 $R^{13}$ 、基 $R^{15} \sim R^{17}$ 、基 $R^{23}$ および基 $R^{25} \sim R^{27}$ として後述する各基が挙げられる。

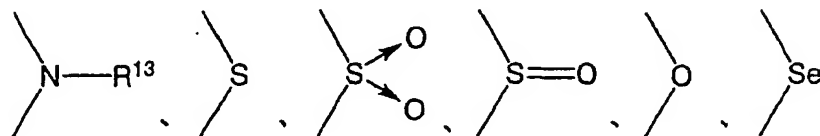
また、環Dまたは環Eに対して、更に芳香族環が縮合している場合に、この縮合環は、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリールオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基およびニトロ基などの置換基を有していてもよい。

前記一般式(0)で表される化合物として、好ましくは、以下に示す一般式(I)または一般式(II)で表される化合物が挙げられる。

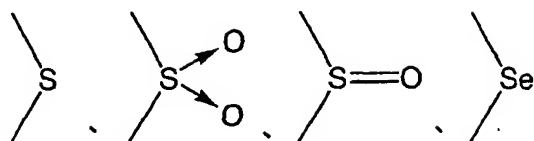


上記一般式(I)において、基 $R^{11}$ および基 $R^{12}$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。

また、基 $X^{11}$ および基 $X^{12}$ は各々独立に、

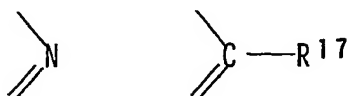


のいずれかを表わすが、中でも



が好ましい。

さらに、基  $Y^{11}$  および基  $Y^{12}$  は各々独立に、



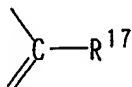
のいずれかを表わす。

なお、上記各例示式において、基  $R^{13}$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わすが、中でも、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアリール基が好ましい。また、基  $R^{17}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

基  $R^{15}$  および基  $R^{16}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表す。

基  $R^{15}$  および基  $R^{16}$  がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはシクロアルキル基である場合に、これらの基が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基およびニトロ基等が挙げられる。

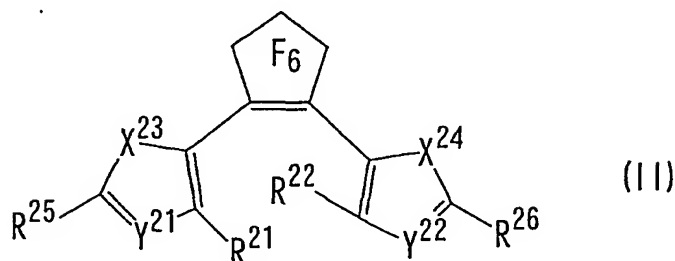
基  $Y^{11}$  および／または基  $Y^{12}$  が



である場合には、基  $R^{15}$  および／または基  $R^{16}$  が基  $R^{17}$  と結合して、5員環または6員環である芳香族環を形成していてもよい。

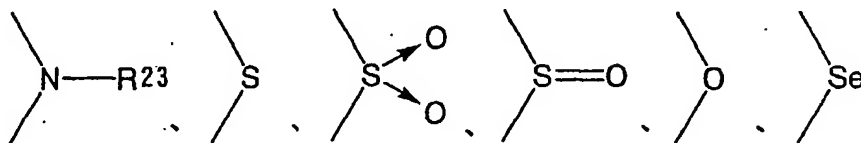


該芳香族環が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基およびニトロ基等が挙げられる。



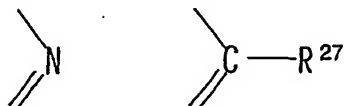
上記一般式 (II) において、基  $R^{21}$  および基  $R^{22}$  は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。

また、基  $X^{23}$  および基  $X^{24}$  は各々独立に、



のいずれかを表わす。

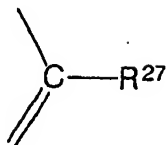
さらに、基  $Y^{21}$  および基  $Y^{22}$  は各々独立に、



のいずれかを表わす。

また、基  $R^{25}$  および基  $R^{26}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

ここで、基  $Y^{21}$  および／または基  $Y^{22}$  が



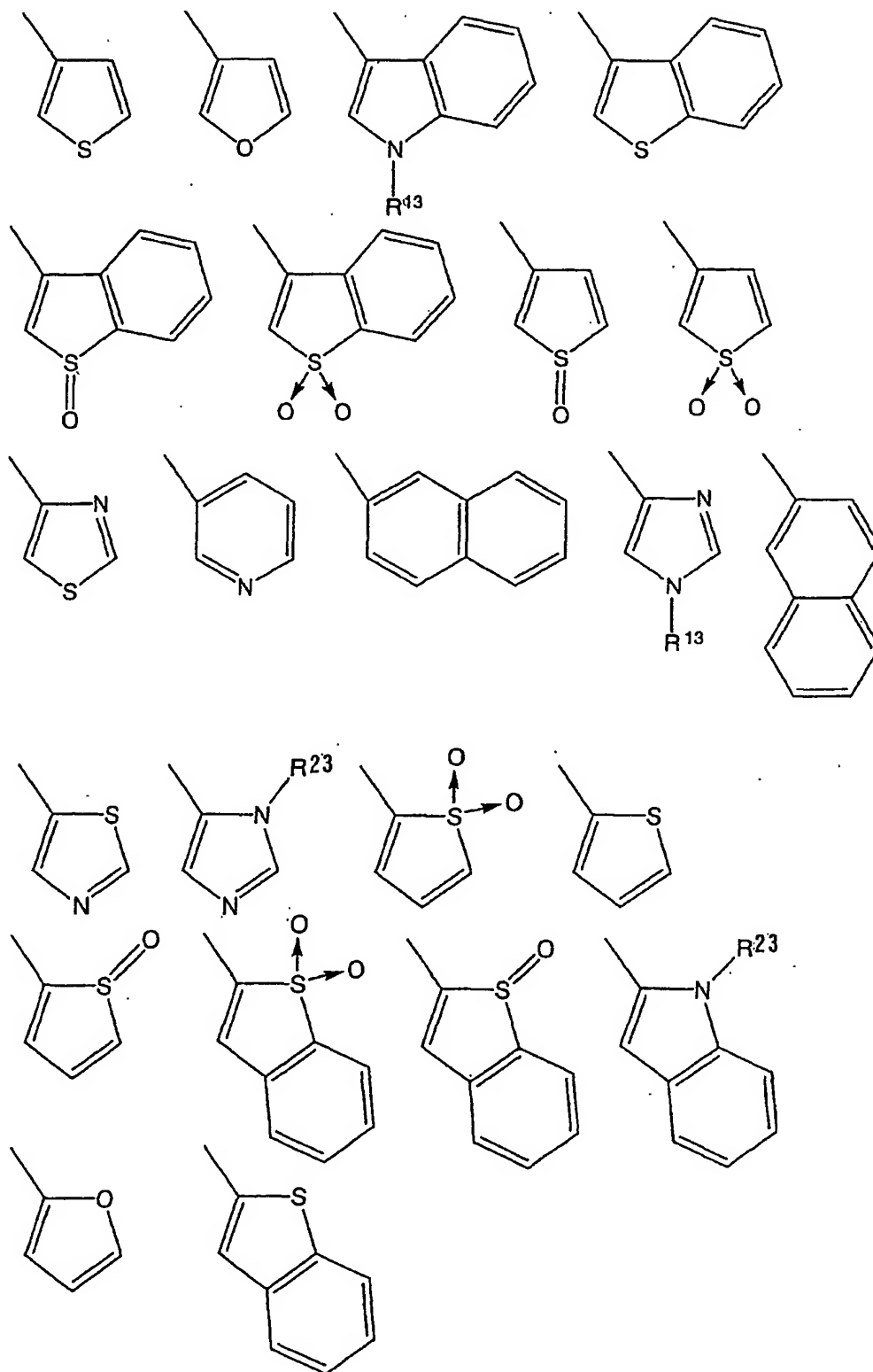
である場合には、基  $R^{25}$  および／または基  $R^{26}$  が基  $R^{27}$  と結合して、5員環または6員環の芳香族環を形成していてもよい。

該芳香族環が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基およびニトロ基等が挙げられる。

なお、上記一般式 (II) において、基  $R^{23}$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わすが、中でも、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアリール基が好ましい。また、基  $R^{27}$  は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

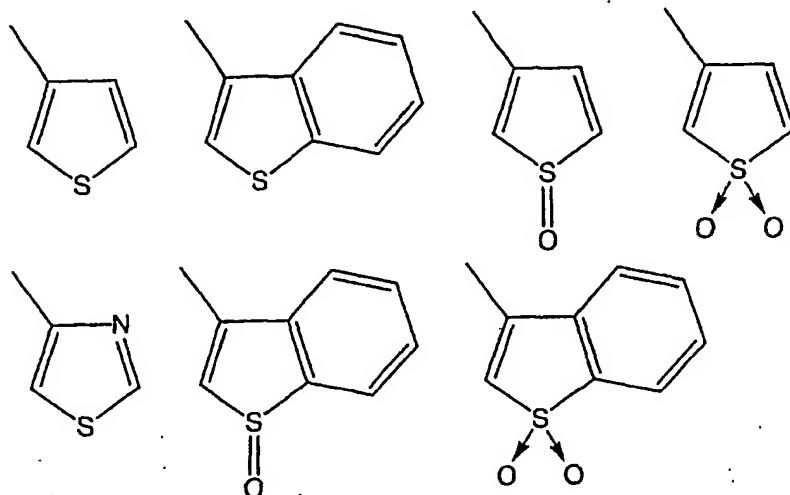
前記一般式 (II) において、基  $R^{25}$  および基  $R^{26}$  がアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基またはシクロアルキル基である場合に、これらの基が有していてもよい置換基としては、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、シアノ基およびニトロ基等が挙げられる。

前記一般式 (I) における、環  $D^1$  および環  $E^1$  の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。



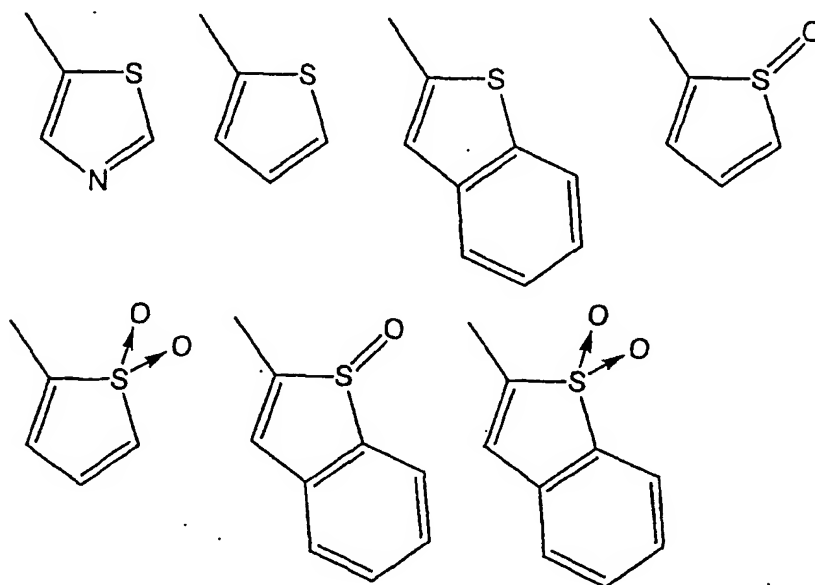
(上記式中、 $R^{13}$ は前記式(I)におけると同義であり、 $R^{27}$ は前記式(II)におけると同義である。)

これらの中でも、上記式(I)における、基 $X^{11}$ および基 $Y^{11}$ を含む複素環、ならびに基 $X^{12}$ および基 $Y^{12}$ を含む複素環としては、次に挙げるものが好ましい。



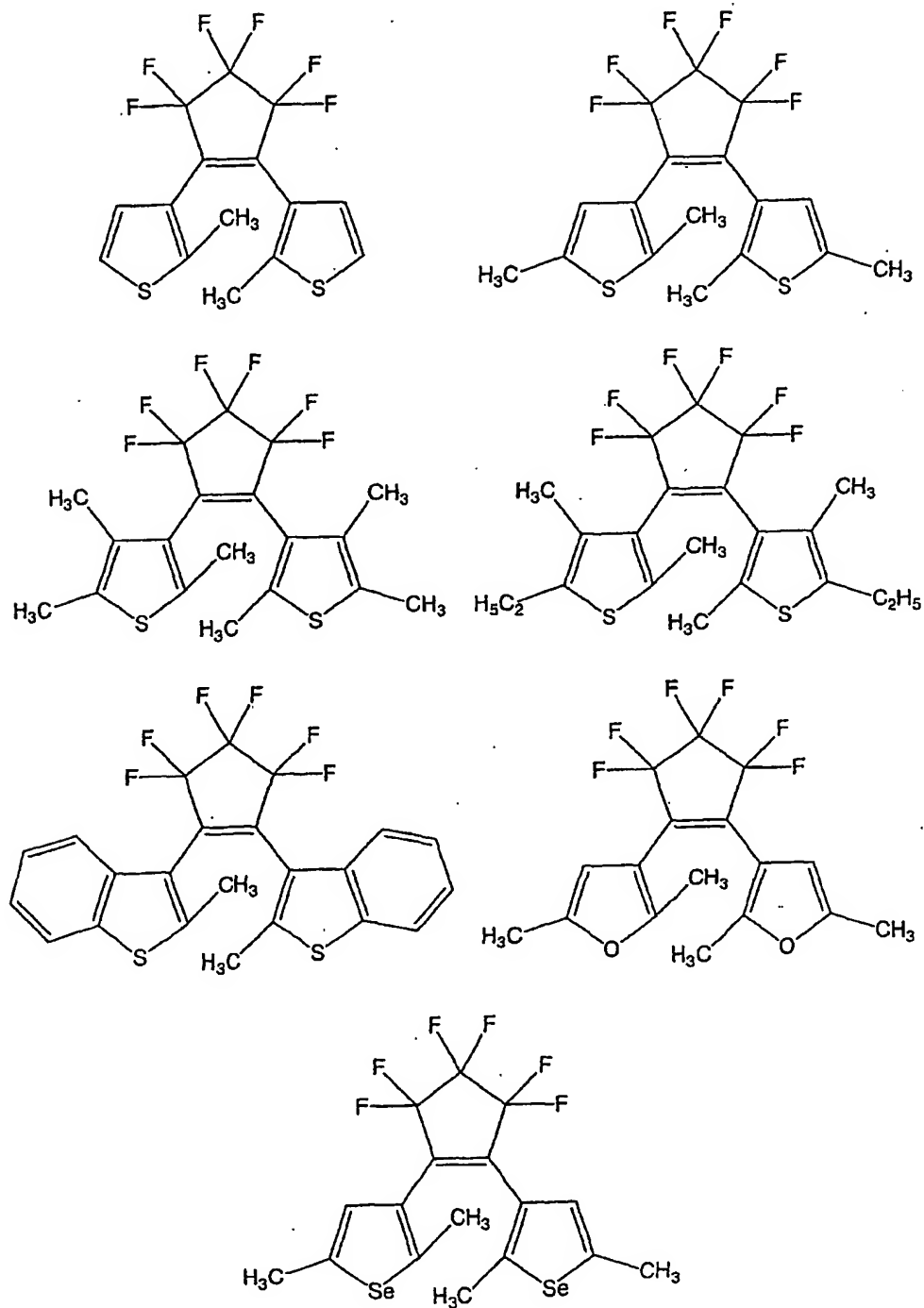
(上記式中、複素環に縮合しているベンゼン環は、基 $R^{15}$ または基 $R^{16}$ が基 $R^{17}$ と結合することにより形成された環である。)

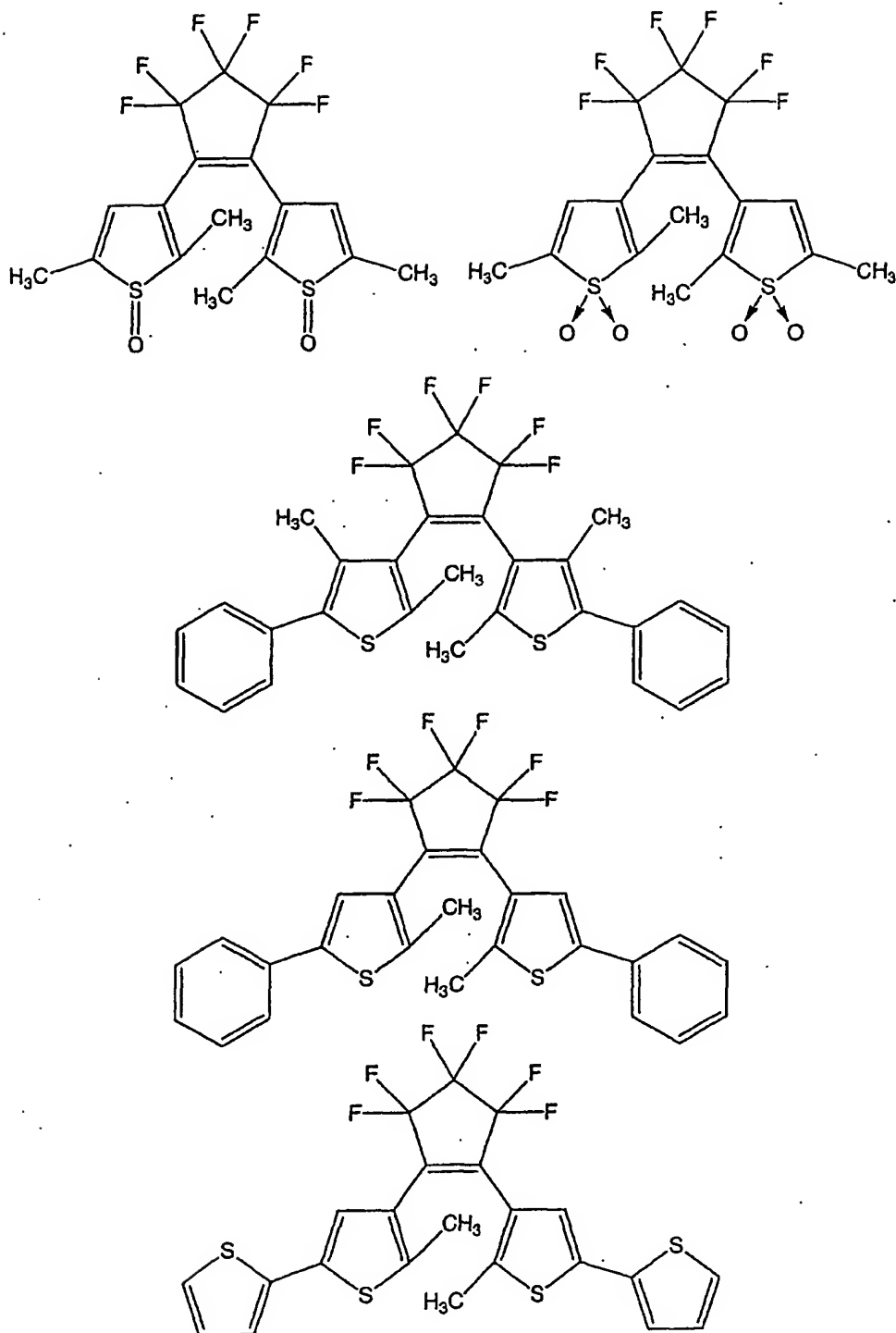
また、前記式(II)における、基 $X^{21}$ および基 $Y^{21}$ を含む複素環、もしくは基 $X^{22}$ および基 $Y^{22}$ を含む複素環として、好ましいものは、次に挙げるものである。

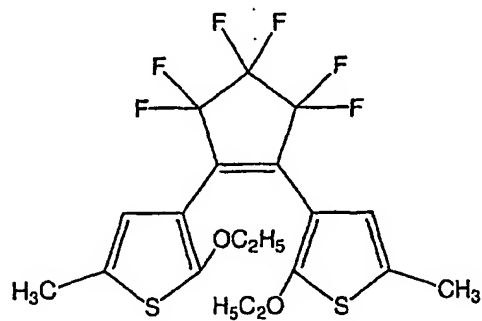
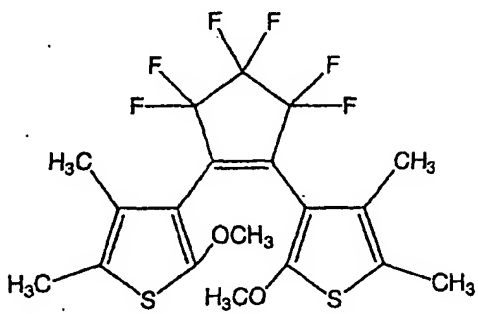
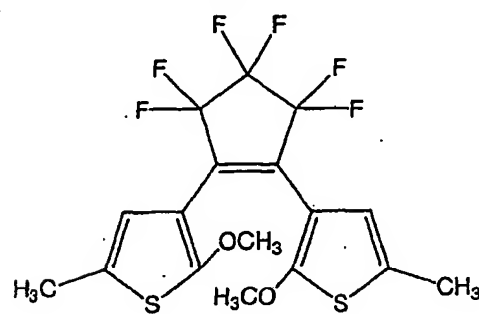
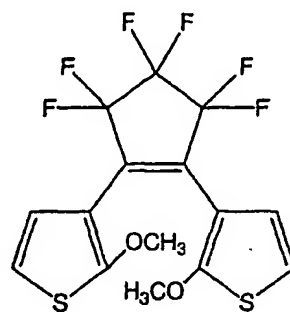
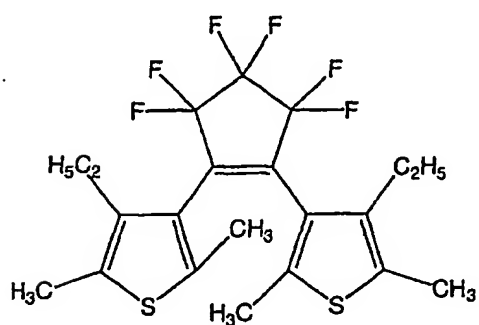
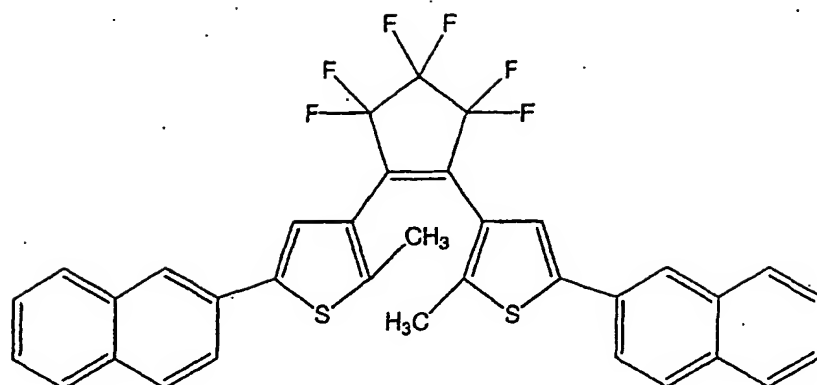


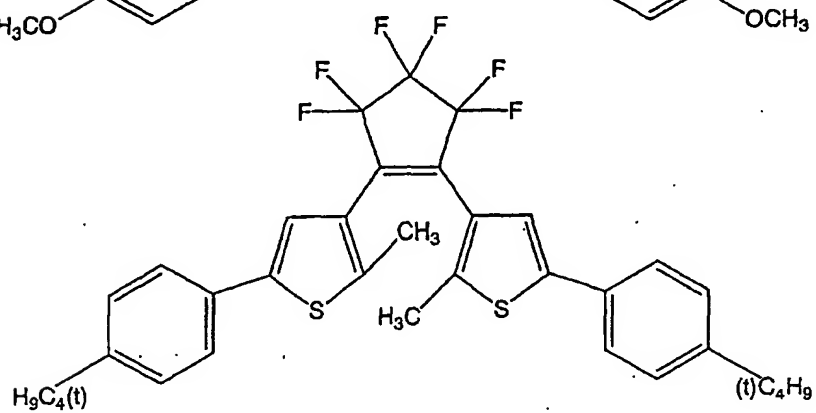
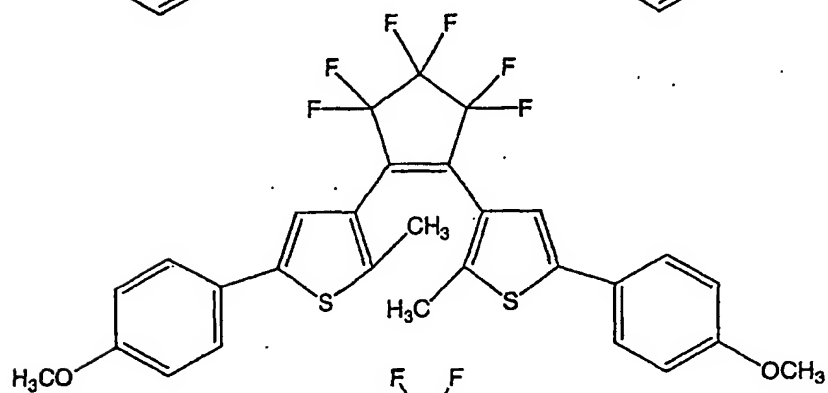
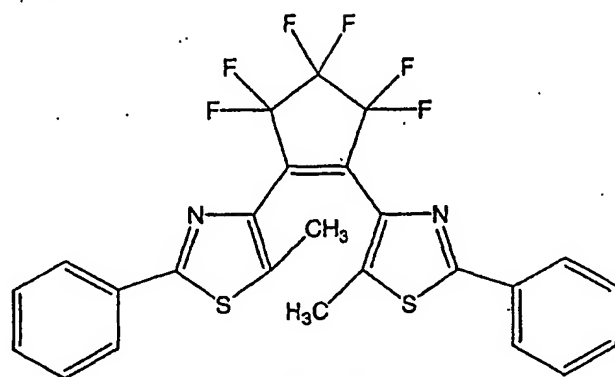
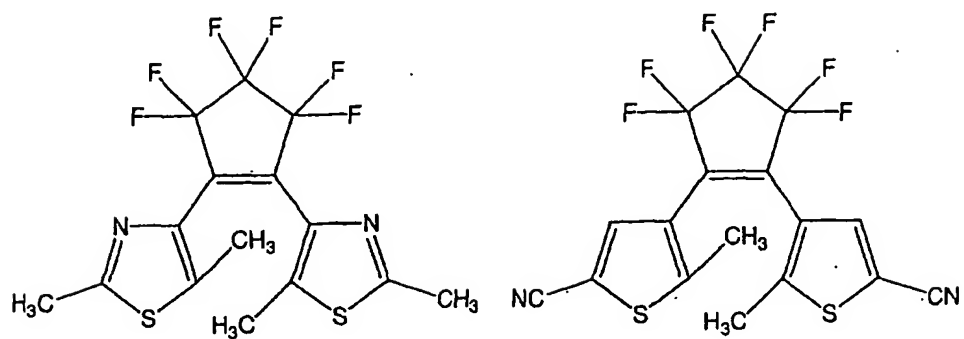
(上記式中、複素環に縮合しているベンゼン環は、基 $R^{25}$ または基 $R^{26}$ が基 $R^{27}$ と結合することにより形成された環である。)

前記一般式（I）で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

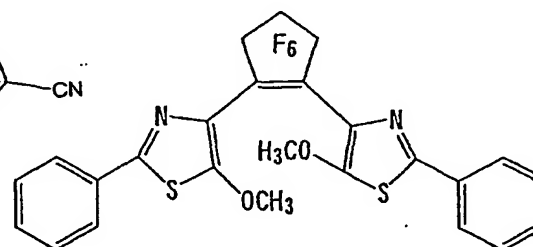
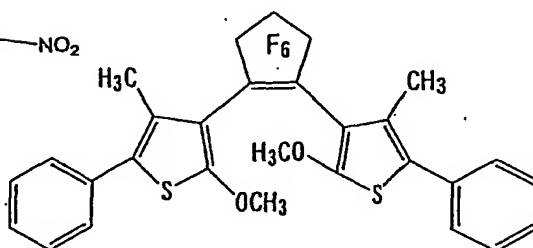
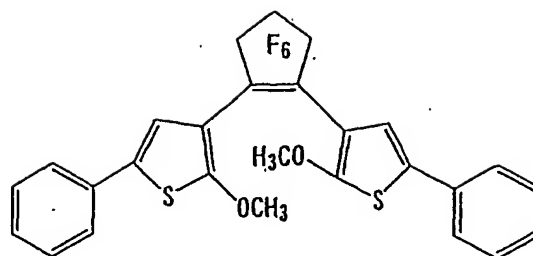
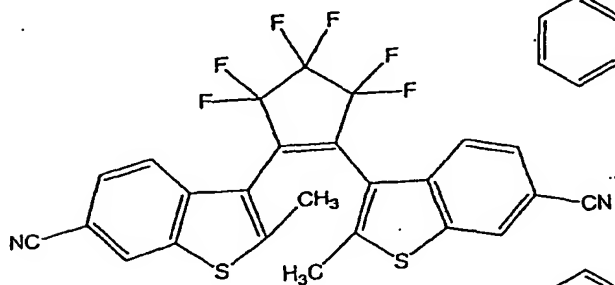
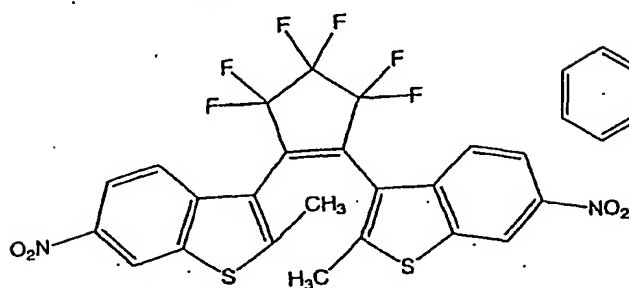
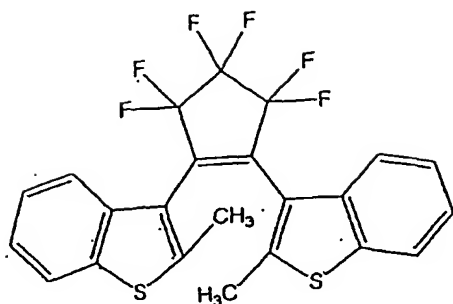


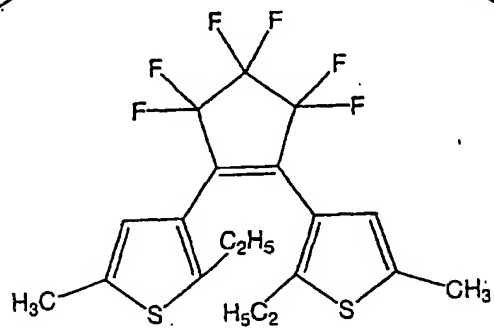
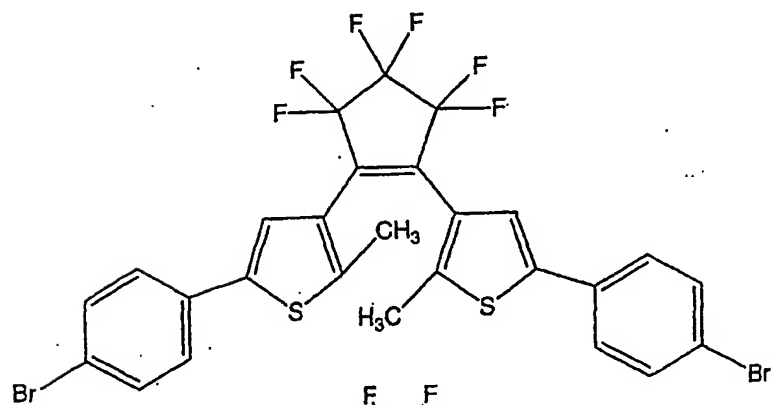
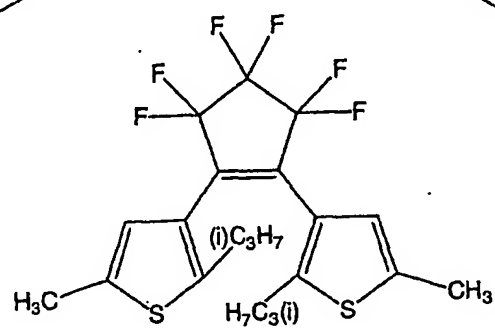
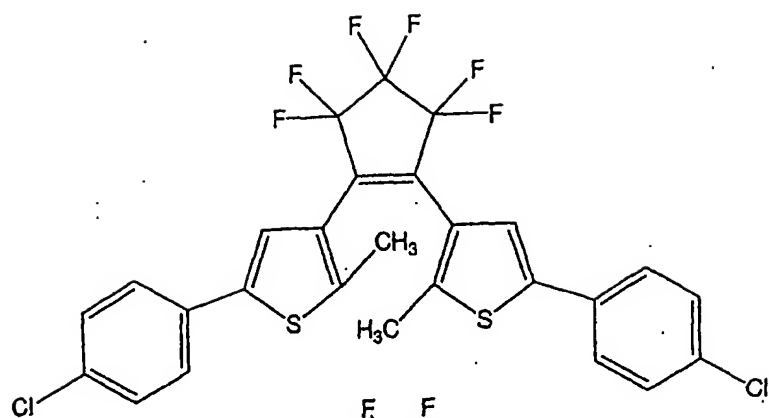




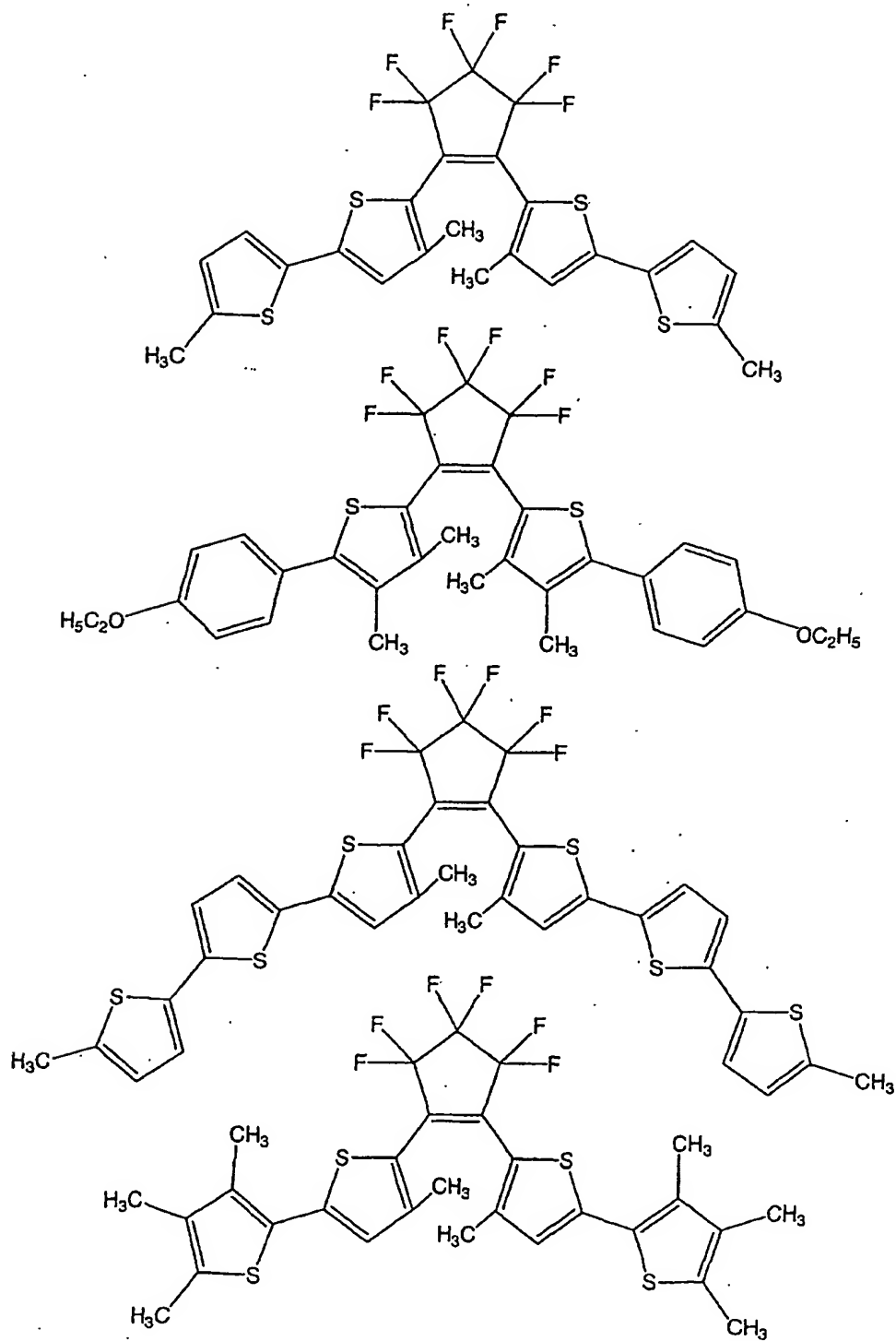


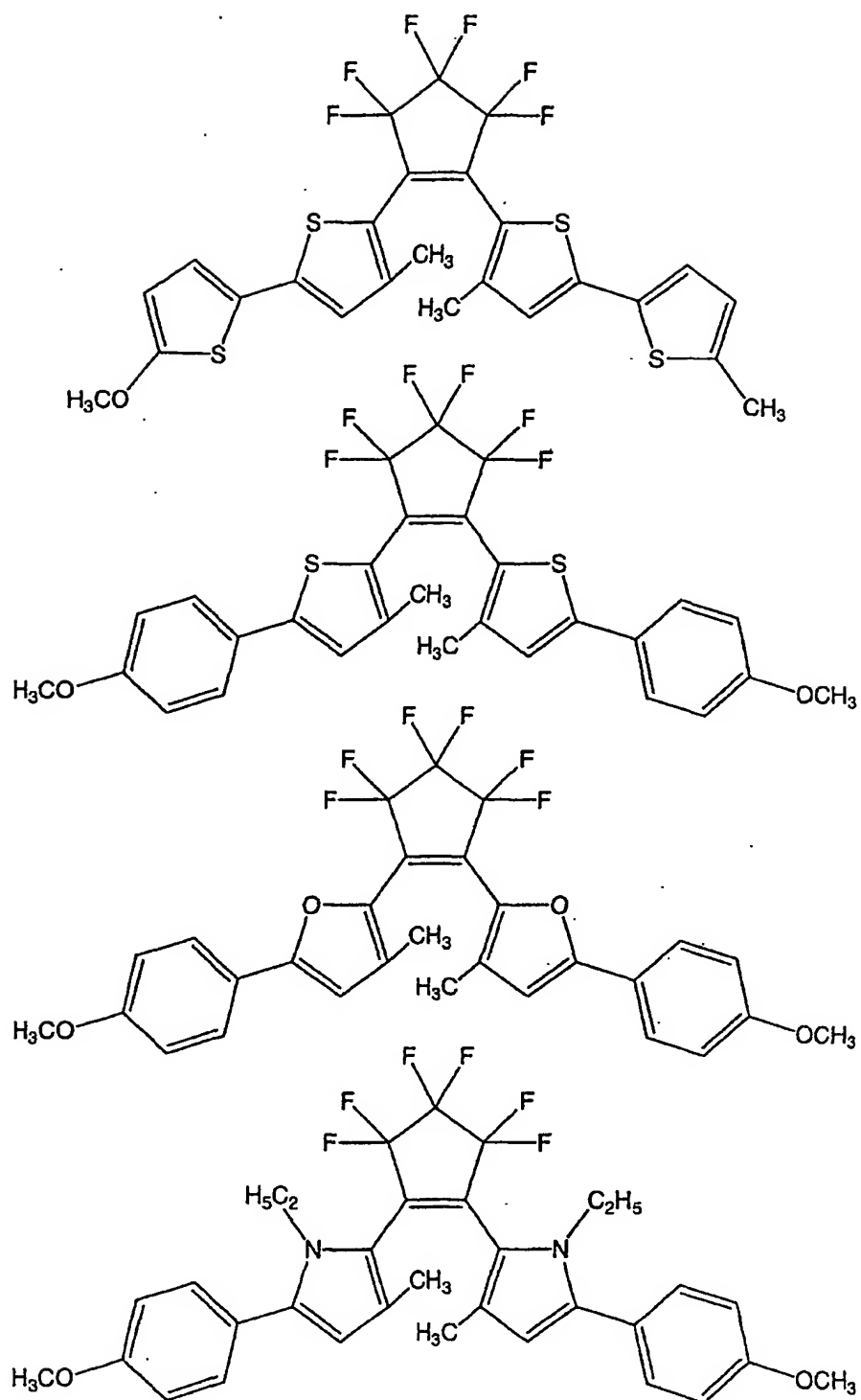


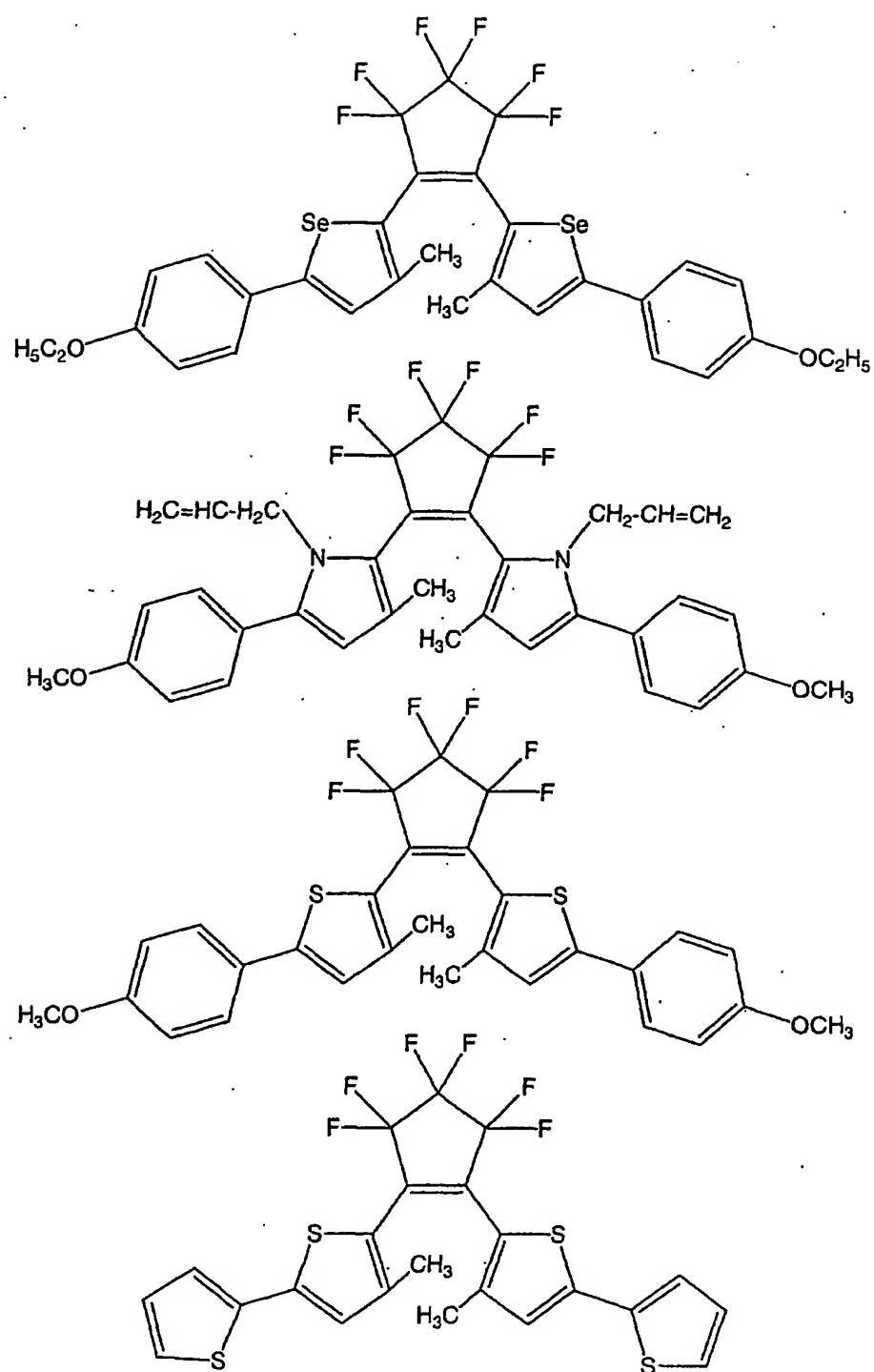


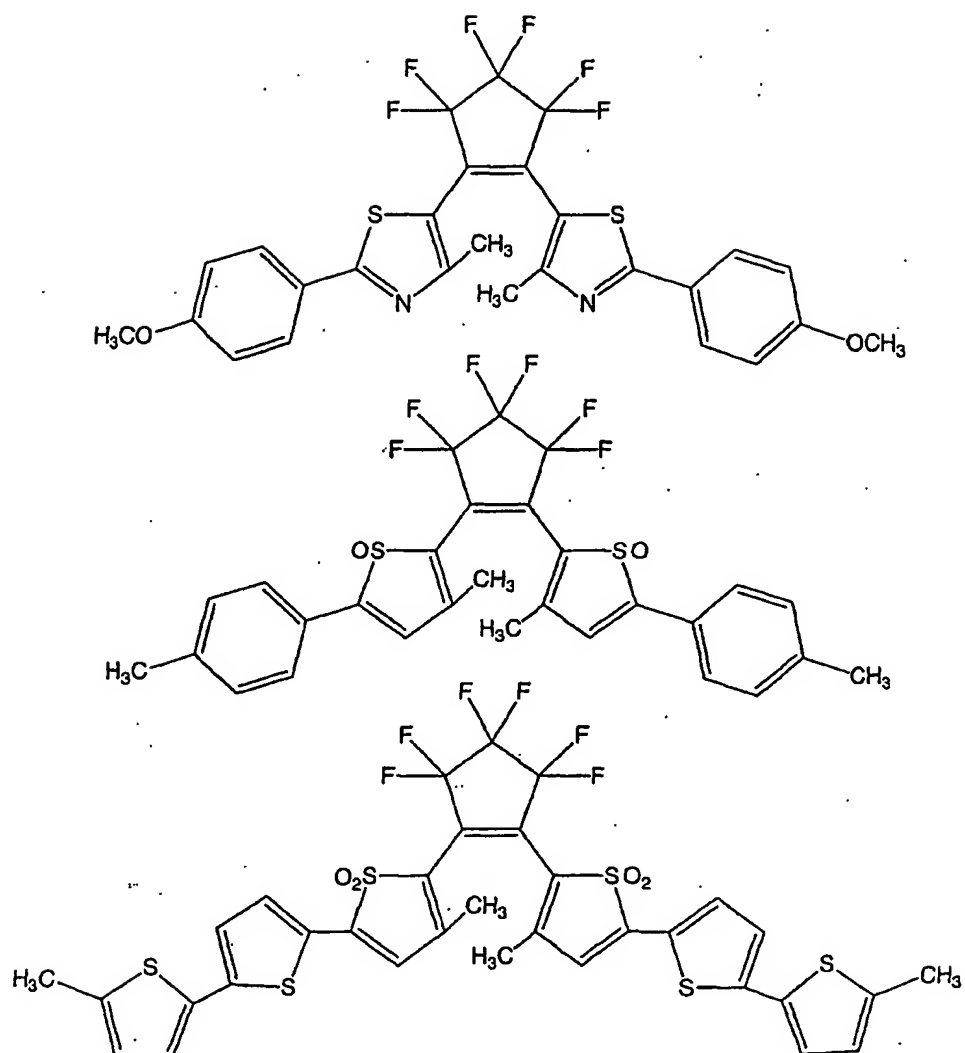


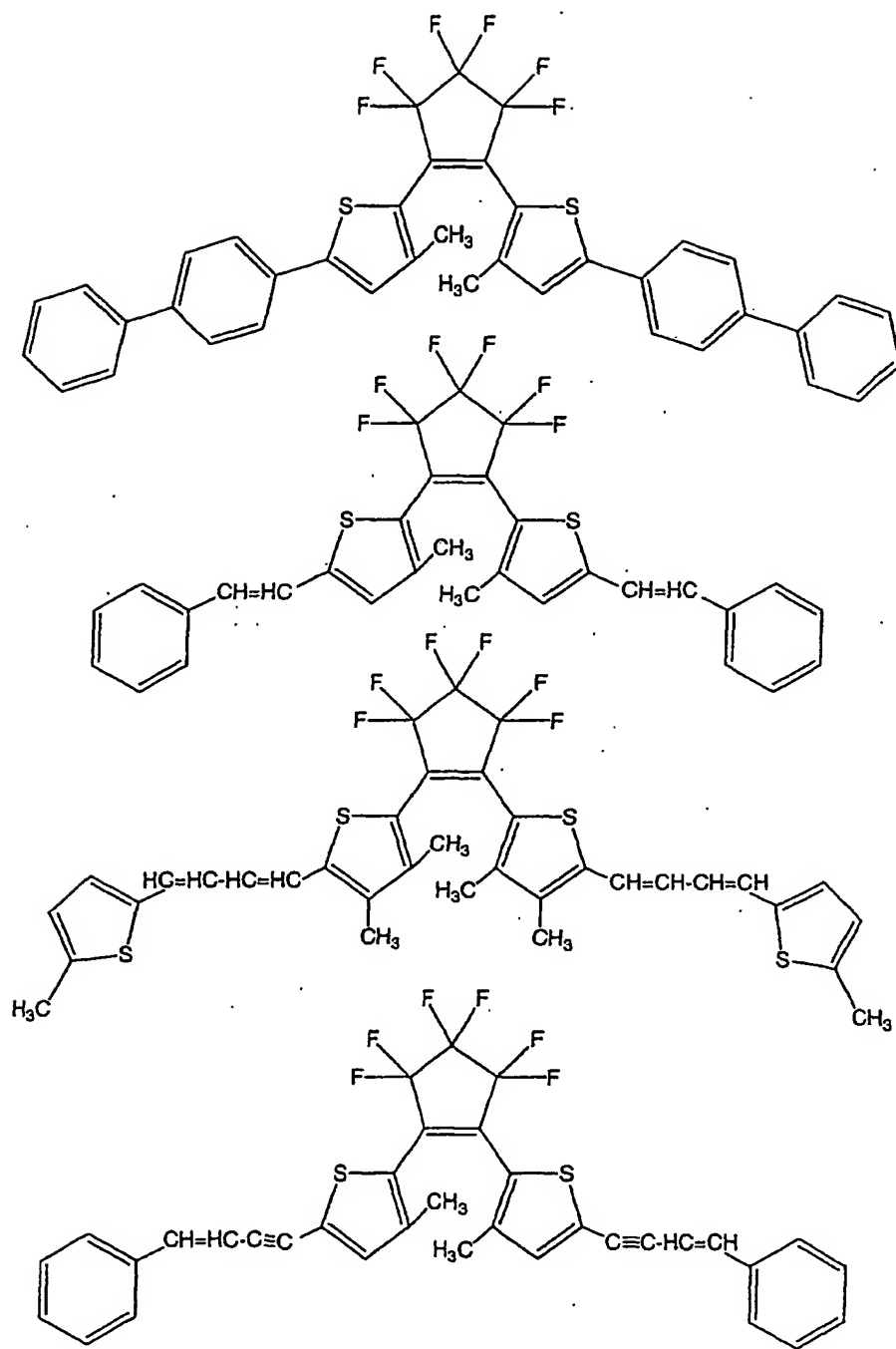
前記一般式 (II) で表わされる化合物の具体例を以下に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

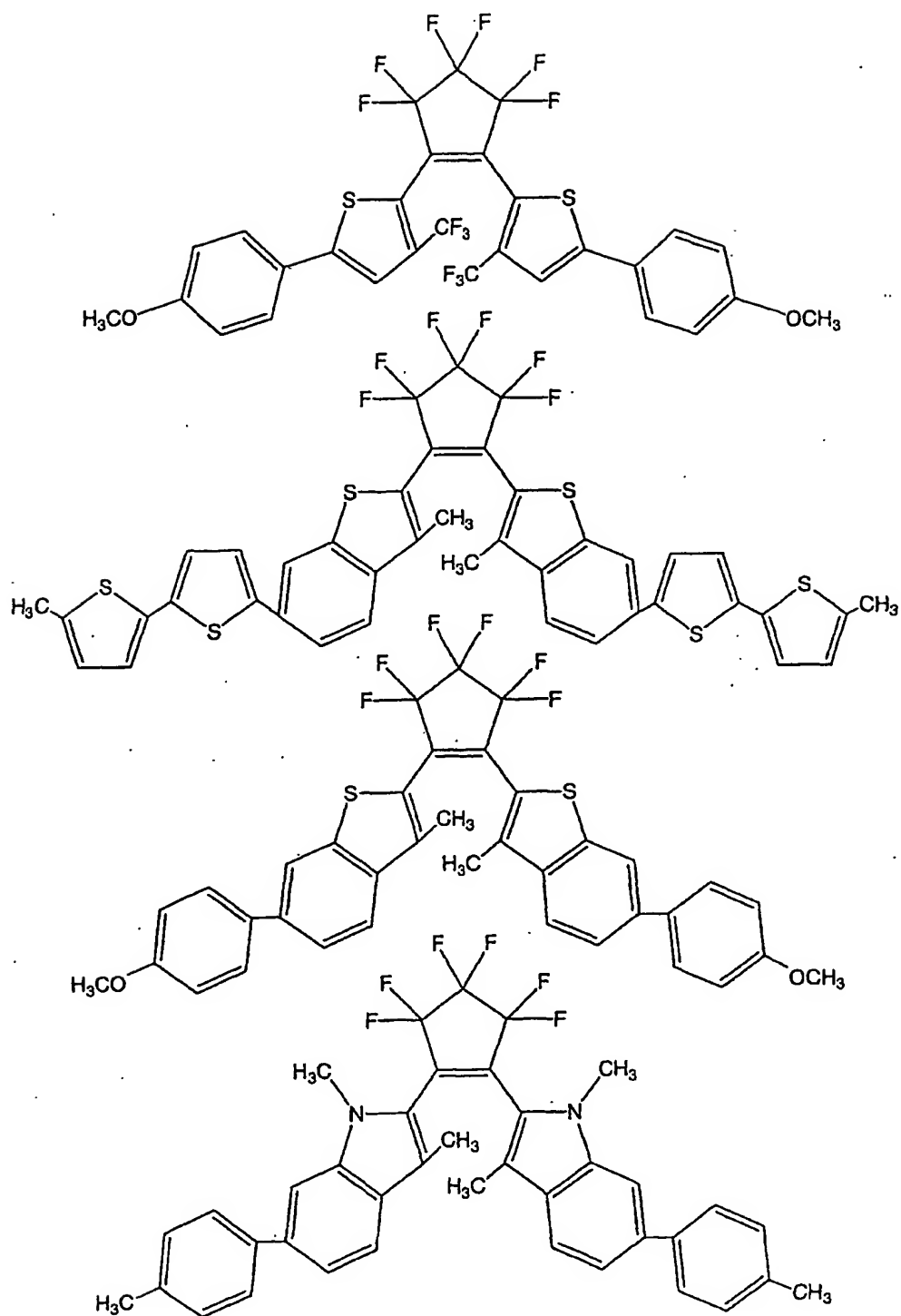




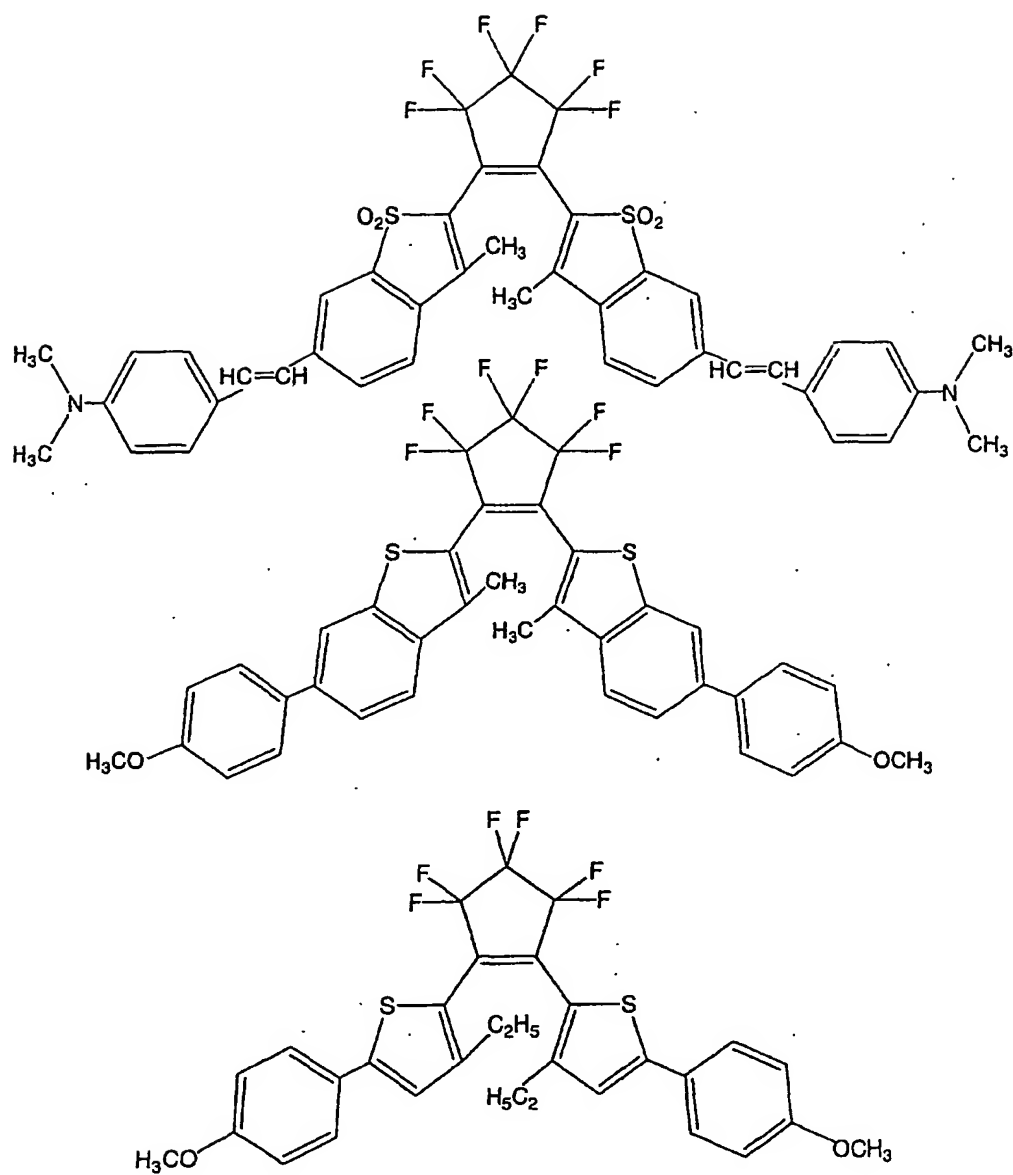


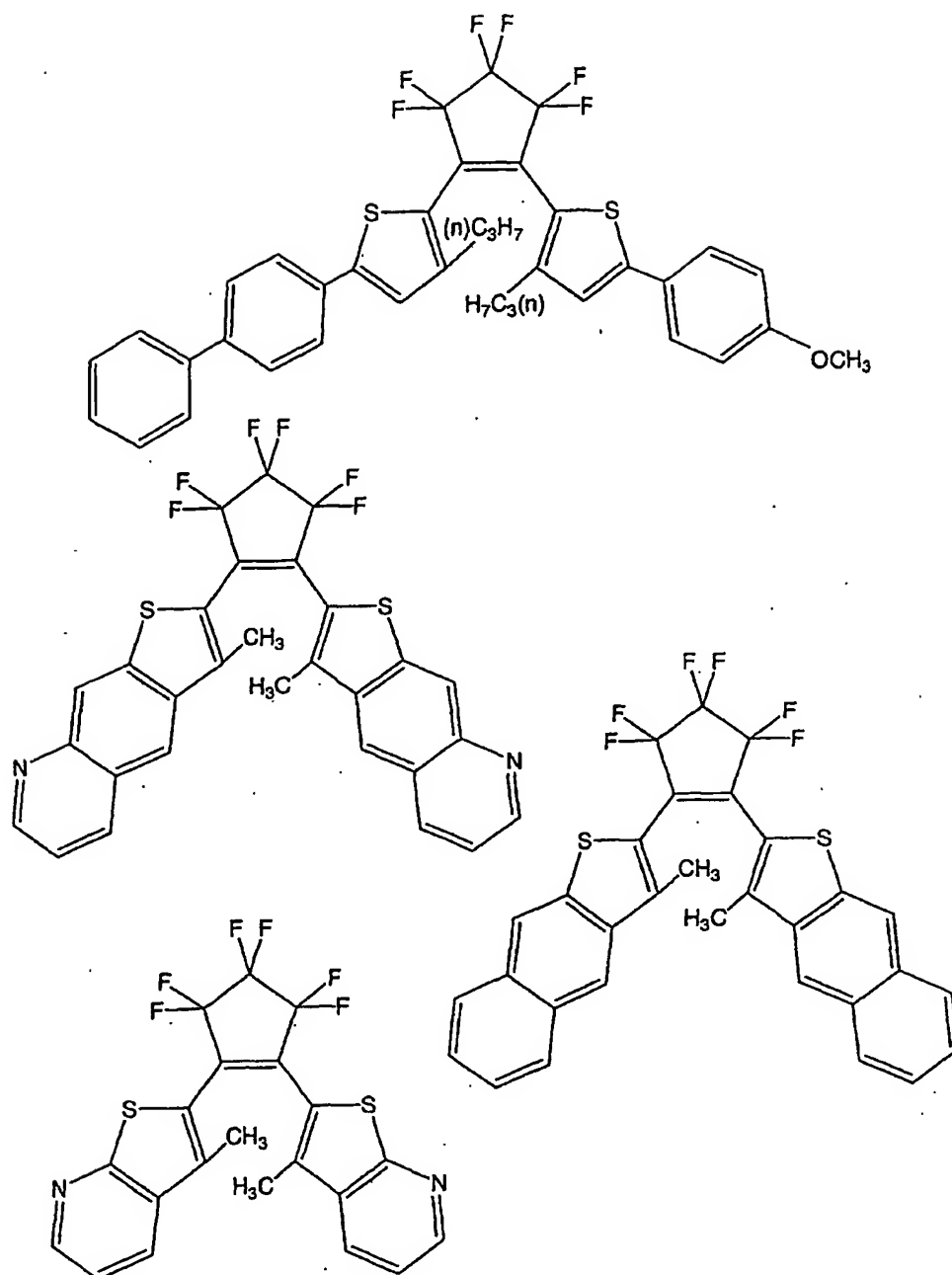


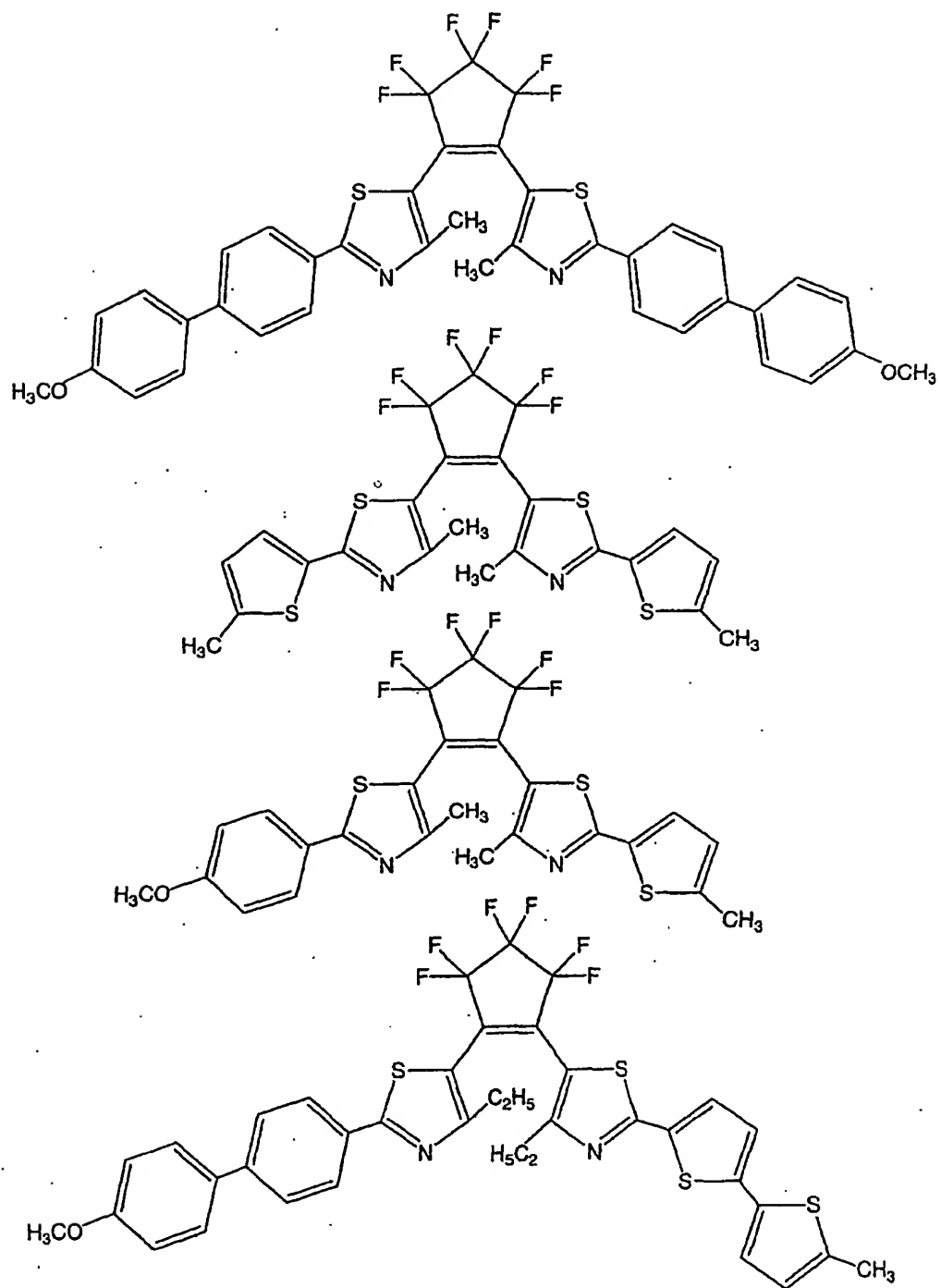


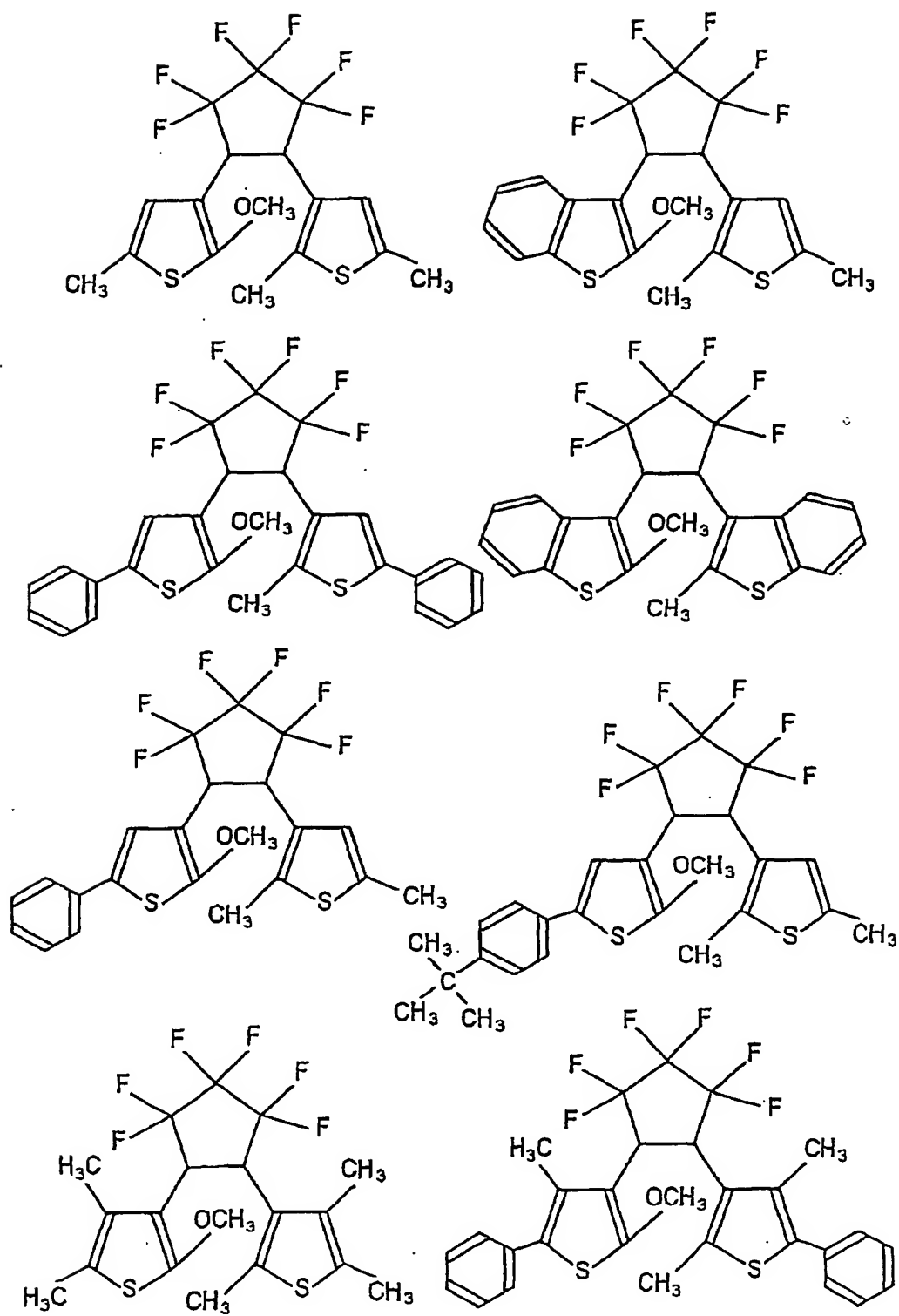


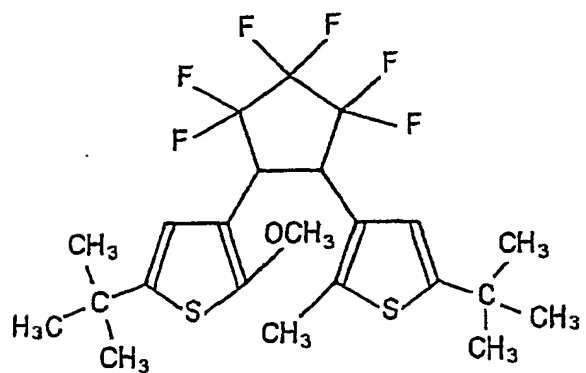
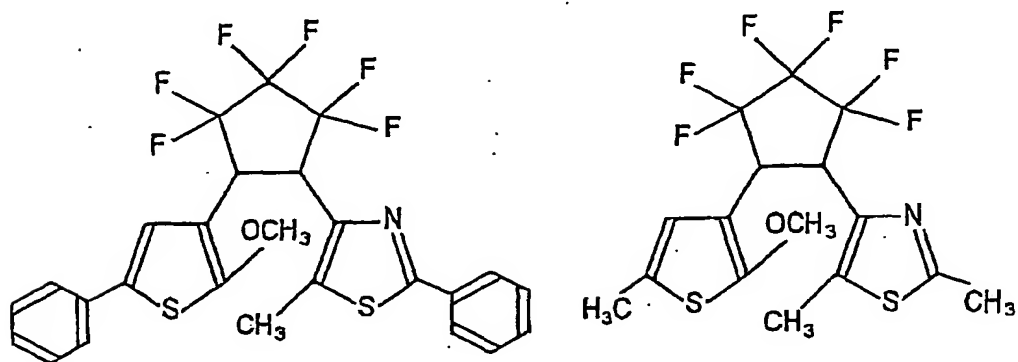
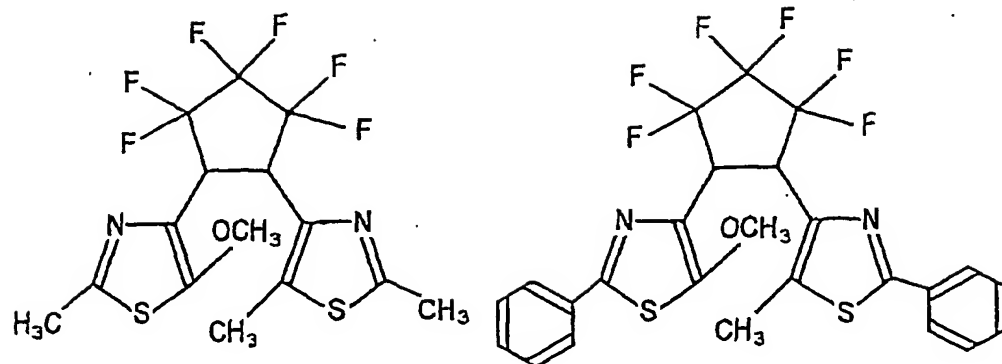


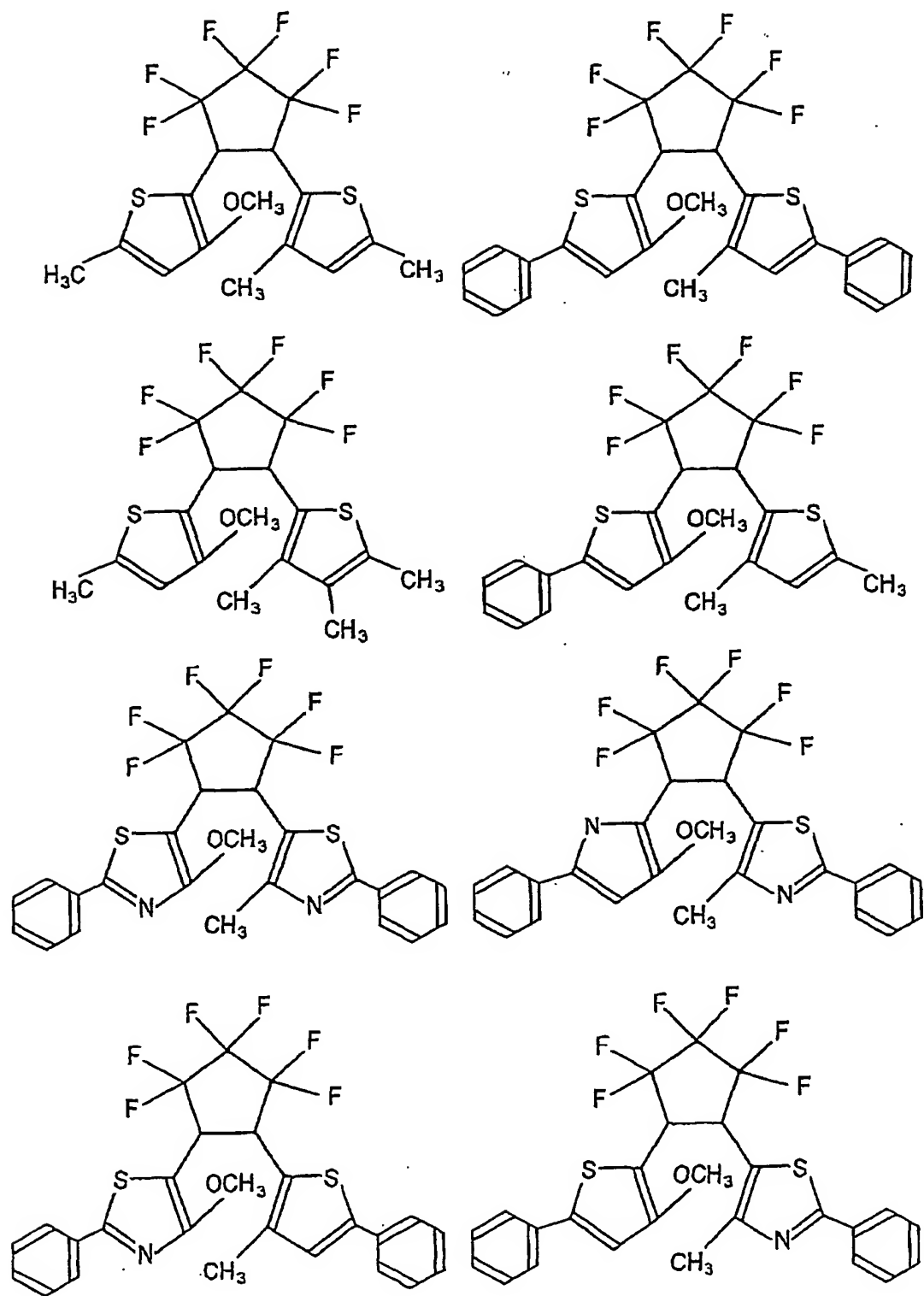












上に挙げた各種のジアリールエテン化合物は、公知の手法を用いて適宜合成することが可能である。例えば、特開平 9-241625 号公報等の記載から適宜選択した手法により合成することができる。

なお、本発明のフォトクロミック材料におけるジアリールエテン化合物は、単独で使用してもよいが、複数種併用してもよい。併用する場合、例えば、前記一般式 (I) または (II) のいずれか一方で表される化合物群から複数種選択してもよく、また前記一般式 (I) および (II) で表わされる各化合物群の中から、各一種類以上を選択して使用してもよい。さらに、前記一般式 (I) または (II) で表わされる化合物群以外の、任意の化合物を併用してもかまわない。

本発明で使用するジアリールエテン化合物は、熱不可逆性を示すものであることが好ましい。本発明において「熱不可逆性」とは、30℃の環境における閉環体の半減期が10日以上であることを意味するものとする。ジアリールエテン化合物が熱不可逆性ではない場合、閉環体が、室温で容易に異性化反応を起こして開環体となり、放射線の照射によって生じた変色状態が安定に保たれない可能性がある。

また、室内光などの環境光による着色を避けるためには、開環反応の量子収率が $10^{-3}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $10^{-4}$ 以下、特に好ましくは $10^{-5}$ 以下である。

#### (1-2) 発光体

本発明で使用する発光体は、放射線照射により励起され、発光するものであれば、その種類は特に問わない。該放射線の種類には特に制限はなく、紫外線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、電子線、中性子線等、様々な種類を挙げることができる。中でも、後述するカラー線量計の、主な用途に鑑みて、本発明で使用する発光体は、波長 $10^{-5} \sim 10$  nm程度の放射線により励起され発光するものであることが好ましい。

従来のジアリールエテン化合物を利用したカラー線量計では、紫外線よりも短波長の放射線、特に $\gamma$ 線、X線、中性子線等の透過力の強い放射線の線量測定が困難であった。

しかし、本発明のフォトクロミック材料においては、一般にジアリールエテン化合物より原子量の大きい原子を含有する、発光体を併用することにより、放射線を効率的に捕捉することが可能である。また、励起状態の発光体からのエネルギー移動または電子移動などにより、ジアリールエテン化合物の異性化反応が促進され、フォトクロミック材料の放射線に対する感度が向上する（増感作用）。

本発明における発光体の発する光の種類については、特に限定されるものでは

ないが、後述するように、ジアリールエテン化合物の開環体または閉環体の吸収スペクトルと重複する、発光スペクトルを有する必要がある。図3に、発光体の発光スペクトルと、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルの重複を、模式図で表した。

中でも、紫外線波長領域に発光ピークを有する、つまり励起エネルギーのレベルが、ジアリールエテン化合物よりも高いと考えられる蛍光体（紫外線発光蛍光体）であることが好ましい。特に、波長10～400nmの紫外線波長領域の光を発するものであることが好ましい。

また、本発明における発光体は、無機化合物であることが好ましい。

また発光体は、本発明のフォトクロミック材料の趣旨に鑑みて、放射線に対する感度が高く、発光量が充分に大きいものであることが好ましい。中でも、一般に原子番号の大きい原子（重原子）ほど放射線に対する感受性が強いことから、いわゆる重原子を含む発光体が好ましい。具体的には、原子番号が19番以上の元素を含む発光体が好ましく、中でも、原子番号が37番以上の元素を含む発光体がより好ましい。

本発明で使用する発光体の具体例としては、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ : $\text{Sb}^{3+}$ 、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ : $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 \cdot n\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ 等のハロりん酸塩蛍光体、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : $\text{Ti}^{4+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Tl}^{+}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Tl}^{+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMgP}_2\text{O}_7$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $2\text{SrO} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{LaPO}_4$ : $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{SiO}_2 \cdot 0.9\text{P}_2\text{O}_5$ : $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ : $\text{Cu}^{+}$ 等のりん酸塩蛍光体、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ : $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{CaSiO}_3$ : $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7$ : $\text{Pb}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Si}_2\text{O}_7$ : $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ : $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ : $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ 等のけい酸塩蛍光体、 $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4$ : $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{MgWO}_4$ 等のタングステン酸塩蛍光体、 $\text{LiAlO}_2$ : $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ : $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ : $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ : $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $(\text{Ce}, \text{Gd})(\text{Mg}, \text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ : $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Ce}^{3+}$ 等のアルミン酸塩蛍光体、その他 $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4$ :



$\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4$ :  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ :  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2$ :  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{CsI}:\text{Na}$ ,  $\text{CsI}:\text{Tl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{HfP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4$ :  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4$ :  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2$ :  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{LiI}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{TlCl}:\text{Be}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Kl}:\text{Tl}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ 等、実用蛍光体として用いられている様々な蛍光体を挙げる事ができる。なお、これらの蛍光体は、公知の手法を用いて適宜合成することが可能である。これらの蛍光体は、その多くが上に述べた原子番号が19番以上の元素や原子番号が37番以上の元素を含んでいることから、放射線に対する感度が高く、発光量も十分に大きい。

これらの中でも特に、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}^+$ ,  $(\text{Ca}, \text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tl}^+$ ,  $\text{SrMgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{F}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ ,  $(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_3\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ ,  $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Ce}, \text{Gd})(\text{Mg}, \text{Ba})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{HfP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiF}$ 等の紫外線発光蛍光体が好ましい。

本発明に使用する蛍光体としては、照射光に対する発光効率が高いものが好ましい。つまり、例えば本発明のフォトクロミック材料を、後述するカラー線量計に使用する場合には、検出したい波長の光による刺激に対する、発光効率が高いものが好ましい。

また、蛍光体の密度が高い方が、検出したい光を捕捉する能力が高いため、好ましい。

なお、上述の各種蛍光体に代表される発光体は、単独で使用してもよく、複数種併用してもよい。

### (1-3) ジアリールエテン化合物と発光体との組み合わせ

本発明のフォトクロミック材料は、発光体の発光スペクトルの一部または全部が、ジアリールエテン化合物の開環体または閉環体の吸収スペクトルと重なるように、ジアリールエテン化合物と発光体とを選択して組み合わせる点を特徴とし

ている。

この様に構成することで、本発明のフォトクロミック材料をカラー線量計に使用した場合に、まず放射線の照射によって、発光体が有する電子が励起状態となり、その励起状態からエネルギーまたは電子が、ジアリールエテン化合物の励起状態へ移動することによって、ジアリールエテン化合物の異性化反応が起こる。結果、フォトクロミック材料が変色するので、照射された放射線を効率的に検出することができ、その線量を高い感度で測定することが可能となる。

例えば、ジアリールエテン化合物の場合、開環体から閉環体への異性化反応を効率よく生じさせるためには、波長10～400nmの紫外線波長領域の光が好ましい。よって、本発明における発光体としては、主にこの紫外線波長領域に発光ピークを有するもの（すなわち、先に列挙した紫外線発光蛍光体）が好ましい。

発光体の発光スペクトルと、ジアリールエテン化合物の開環体または閉環体の極大吸収波長を含む吸収帯とは、できるだけ広い波長範囲にわたって重複していることが好ましい。

また、発光体の発光スペクトルは、ジアリールエテン化合物の開環体の吸収スペクトルと重複することが好ましい。その理由としては、開環体は通常、放射線波長領域に吸収を有していること、開環反応より閉環反応の方が量子収率が高い場合が多いこと、閉環体の方が開環体より濃色である化合物が多いので、閉環体の生成で被爆を検出する方が容易であること、等が挙げられる。

なお、本発明のフォトクロミック材料において、発光体は単独で使用しても、二種類以上併用してもよい。特に、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルピークがシャープである場合には、発光体を同一のものとすれば、特定波長領域において強い発光を得ることができ、放射線の検出感度を高めることができる。また、ジアリールエテン化合物の吸収スペクトルピークがブロードである場合には、異なる波長領域の発光を呈する2つ以上の発光体を併用すれば、幅広い波長領域において発光を得ることができ、広い波長範囲の放射線を効率的に検出することが可能となる。

## （2）フォトクロミック材料の態様とカラー線量計

本発明のフォトクロミック材料は、上述のジアリールエテン化合物と発光体とが相互に作用する態様であれば特に制限は無いが、中でも、上述のジアリールエテン化合物と発光体とを含有する組成物、または、上述のジアリールエテン化合物を含有する層と、発光体を含有する層とを含む積層体として構成することが好ましい。

ここで、前者の組成物とは、上述のジアリールエテン化合物および発光体が混

合された状態で含まれる、固体および液体を広く指すものとする。具体的には、上述のジアリールエテン化合物を溶解または分散させるとともに発光体を分散させた、ジアリールエテン化合物の溶液／分散液や、上述のジアリールエテン化合物と発光体とを含有する樹脂組成物、あるいは、各々固体のジアリールエテン化合物と発光体とを混合して作成した成形体等が挙げられる。

上述の各態様として構成された本発明のフォトクロミック材料は、その態様に応じた方法で、カラー線量計として使用することができる。

以下、本発明のフォトクロミック材料の態様およびカラー線量計としての利用方法について、各態様毎に詳しく説明する。

#### (2-1) 溶液または分散液

本発明のフォトクロミック材料の一態様であるジアリールエテン化合物の溶液／分散液は、上述のジアリールエテン化合物を溶媒または分散媒に、溶解または分散させるとともに、上述の発光体を前記の溶媒または分散媒に分散させることにより、調製することができる。

溶媒（分散媒）としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解あるいは分散させるものであって、且つ、カラー線量計として用いた場合に放射線暴露によるジアリールエテン化合物の変色状態の検出を妨げないものであれば、特に限定されない。具体的にはベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族溶媒、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル系溶媒、クロロホルム等の塩素系溶媒等、各種の有機溶媒が挙げられる。中でも、ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒が好ましい。

前述の溶媒（分散媒）に対して、上述のジアリールエテン化合物を溶解あるいは分散させるとともに、上述の発光体を分散させて、ジアリールエテン化合物の溶液／分散液を調製する。ジアリールエテン化合物の添加量は、溶液または分散液に対して  $10^{-5} \sim 10 \text{ mol/l}$  の範囲が好ましく、発光体の添加量は、溶液または分散液 100 重量部に対して 0.5 ～ 100 重量部の範囲が好ましい。なお、上述のジアリールエテン化合物および発光体を分散させる場合には、更に公知の分散剤等を含有させてもよい。

こうして調製されたジアリールエテン化合物の溶液または分散液を、不純物を含まない石英セル等に封入すれば、カラー線量計となる。作成したセルを放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて溶液または分散液の色調が変化する。この吸収、透過または反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率または反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

#### (2-2) 樹脂組成物

本発明のフォトクロミック材料の一態様である樹脂組成物は、例えば、(a) 上述のジアリールエテン化合物および発光体を、ベース樹脂とともに溶媒（分散媒）に溶解（分散）させるか、または（b）上述のジアリールエテン化合物および発光体を、ベース樹脂に直接溶解（分散）させることにより調製することができる。

ベース樹脂としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解あるいは分散させるものであれば、特に限定されない。具体的には、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリナフタレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリビニルブチラル樹脂等が挙げられる。

前記（a）の手法における溶媒（分散媒）としては、上述のジアリールエテン化合物を好適に溶解あるいは分散させるとともに、上述のベース樹脂を好適に溶解あるいは分散させるもので、且つ、成膜加工の際の妨げにならないものであれば、特に限定されない。具体的にはベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族溶媒、THF等のエーテル系溶媒、クロロホルム等の塩素系溶媒、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒等、各種の有機溶媒が挙げられる。

この溶媒（分散媒）に、ベース樹脂および上述のジアリールエテン化合物を溶解あるいは分散させ、続いて上述の発光体を添加し分散させて、樹脂組成物を調製する。ジアリールエテン化合物の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して0.2～200重量部の範囲が好ましく、発光体の添加量は、ベース樹脂100重量部に対して1～2000重量部の範囲が好ましく、5～2000重量部の範囲がより好ましい。なお、公知の分散剤、酸化防止剤、酸素トラップ剤、可塑剤等を添加してもよい。

一方、前記（b）の場合は、上述のジアリールエテン化合物および発光体を、上述のベース樹脂に直接練り混んで、樹脂組成物を調製する。

こうして調製された樹脂組成物を、射出成形や押し出し成形、ヒートプレス法など公知の方法を用いて、フィルム状や棒状等に成形加工すれば、カラー線量計となる。特に、フィルム状に加工する場合には、キャスト法、スピンコート法、バーコーター法、ダイキャスト法など、種々の公知技術を用いて成膜加工することができる。膜の厚さは、カラー線量計としての趣旨を逸脱するものでなければ特に限定されないが、0.01～10mmの範囲が好ましい。

成形加工された樹脂組成物を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて色調が変化する。この吸収、透過または反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率または反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができ

る。

### (2-3) 成形体

本発明のフォトクロミック材料の一態様である成形体は、固体のジアリールエテン化合物および発光体を混合し、この混合物を圧縮して特定形状の固形物に成形することにより、作成することができる。

具体的には、中央粒径  $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  程度に粒度を調整した発光体粉末、中央粒径  $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  程度に粒度を調整した上述のジアリールエテン化合物、および、必要に応じて結合剤を十分に混合した後、混合粉末を成形型に充填し  $1\text{ MPa} \sim 1\text{ GPa}$  の圧力となるように圧縮成形する。発光体の中央粒径が  $10\text{ nm}$  より小さいと、凝集した粉末となってしまうために、ジアリールエテン化合物との混合が十分になされない場合がある。一方、その中央粒径が  $50\text{ }\mu\text{m}$  を越えると、成形体としての形状を保つことが困難となる虞がある。

ジアリールエテン化合物の中央粒径は、通常  $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  程度であるが、発光体の隙間に入り込める粒径であれば、なお好ましい。よって、より好ましくは  $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$  程度である。

使用する結合剤は、無機粉末に用いられる結合剤として一般に知られているものであれば、特に限定されない。具体的には、水ガラス等の水溶性物質、シリカゾルやアルミナゾル等のゾル状物質、水和反応を起こす各種セメント等の無機系結合剤の他、硝化綿、酢酸セルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、線状ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニリデンー塩化ビニルコポリマー、塩化ビニルー酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキルー（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デキストリン等のポリサッカライド、アラビアゴム等の有機系結合剤が挙げられる。

成形体の形状は、カラー線量計として使用する形状に合わせて、任意の形状のものを使用することができる。

例えば、カラー線量計を平板状で使用する場合には、金型に混合粉末を充填した後に一軸成形機や二軸成形機を使用して圧縮して平板状に成形する。また、複雑形状に成形する場合には、複雑形状のゴム型に混合粉末を充填した後、静水圧プレス機を使用して圧縮し、複雑形状に成形する。

圧縮成形圧力は、 $1\text{ MPa} \sim 1\text{ GPa}$  の面圧となるようにするのが好ましい。圧力が  $1\text{ MPa}$  より小さいと、十分な機械的強度が付与されないため成形体はその形状を維持できない虞がある。一方、圧力が  $1\text{ GPa}$  より大きいと、成形に必要な以上の設備が必要となり余分なコストが掛かってしまう可能性がある。

一方、発光体粉末を成形し焼成して得た焼結体に上述のジアリールエテン化合物を含浸または塗布することにより、強度の高い焼結体からなる成形体を作成することもできる。

この場合は、まず上述の粒度に調整した発光体粉末、および、必要に応じて上述の結合剤を充分に混合し、圧縮成形した後に、発光体の種類に合った焼成条件で成形体を焼成する。得られた緻密な焼結体の表面に、上述のジアリールエテン化合物を塗布するか、もしくは得られた多孔質の焼結体の内部に上述のジアリールエテン化合物を含浸させる。塗布や含浸する際には、上述のジアリールエテン化合物を適切な溶媒に溶解または分散させてから実施する。

また、発光体の種類に合った焼成条件とは、発光体粉末を合成する際に採用される焼成温度、保持時間、雰囲気に近い条件が好ましい。好ましい焼成温度域は500～1900℃、保持時間は10分間～48時間、雰囲気は発光体組成と発光イオンの種類により酸化雰囲気、還元雰囲気、硫化雰囲気などに適宜調整する。

こうしてフィルム状や棒状、板状等、所望の形状に成形された成形体は、そのままカラー線量計として利用できる。作成した成形体を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて成形体の色調が変化する。この吸収、透過または反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率または反射率の変化量を計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

#### (2-4) 積層体

本発明のフォトクロミック材料の一態様である積層体は、少なくとも、上述のジアリールエテン化合物を含有する層と、発光体を含有する層とを有する。

ここで、該積層体の層構成の例を、図1および図2を用いて説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、図1および図2はいずれも、積層体の層構成の例を模式的に示す断面図である。

図1に示す層構成の例では、支持体1上に上述の発光体を含有する発光層2を設け、該発光層2上に、上述のジアリールエテン化合物を含有するフォトクロミック層3を設けて、積層体10を作成する。また、こうして作成した積層体10を2つ用意し、支持体1の表面を互いに向かい合わせて、2つの積層体10を接着して一つの積層体（図示せず）としてもよい。

図2に示す層構成は、まず図1に示す例と同様に支持体1、発光層2およびフォトクロミック層3を順次積層してなる積層体を作成する。次に、別に用意した支持体1'上に発光層2'を設け、この発光層2'と前者のフォトクロミック層3とを互いに向かい合わせて接着し、新たな積層体11を作成する。

支持体1および1'の材質は、発光層2および2'、並びにフォトクロミック

層 3 の形状の安定性を確保できるものであって、本発明のカラー線量計の趣旨を損なわないものであれば、特に限定されない。

具体的には、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリカーボネートなどの樹脂をフィルム状に成形したもの、バライタ紙、レジンコート紙、通常の紙、アルミニウム合金箔等が挙げられる。樹脂フィルムや紙等の素材を使用する場合には、これらの素材にカーボンブラック等の光吸収物質や二酸化チタン、炭酸カルシウム等の光反射性物質を、直接練り込むなどして予め混入させておいてもよい。

発光層 2 および 2' は、例えば適当量の発光体を結合剤と混合し、これに有機溶剤を加えて適当な粘度の発光体塗布液を調製し、この塗布液をナイフコーターやロールコーター等によって支持体 1 または 1' 上に塗布し、乾燥させることにより作成することができる。

また、この発光体塗布液に、必要に応じてフタル酸、ステアリン酸等の分散剤やリン酸トリフェニル、フタル酸ジエチル等の可塑剤を添加してもよい。結合剤は、発光体の結合剤として一般に知られているものであれば、特に限定されない。具体的には、硝化綿、酢酸セルロース、エチルセルロース、ポリビニルブチラール、線状ポリエステル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリアルキル(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、ゼラチン、デキストリン等のポリサッカライド、アラビアゴム等が挙げられる。

また、有機溶剤は、発光体を分散させるものであれば、特に限定されない。例えばエタノールなどのアルコール系溶媒、メチルエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸ブチル、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、キシレン等の芳香族系溶媒が挙げられる。

支持体 1 または 1' 上に塗布する発光体の最終的な重量としては、一般に  $30 \sim 200 \text{ mg/cm}^2$  が好ましい。塗布重量が  $30 \text{ mg/cm}^2$  を下回ると、放射線に対する感受性が低下する傾向があり、逆に  $200 \text{ mg/cm}^2$  を上回ると、放射線に対する感受性が飽和するために、線量計の感度の向上が頭打ちとなる虞がある。

フォトクロミック層 3 は、必要に応じてベース樹脂等とともに、ジアリールエテン化合物を有機溶媒に溶解し、キャスト法、スピンコート法等の公知の技術を

使ってフィルム状に加工することにより作成する。

ベース樹脂を使用する場合、このベース樹脂は、ジアリールエテン化合物を溶解または分散させるものであれば、特に限定されない。具体的には、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等、(2-2)樹脂組成物の項で挙げたベース樹脂がいずれも挙げられる。

ジアリールエテン化合物の添加量としては、ベース樹脂100重量部に対して0.1～50重量部が好ましい。

有機溶媒は、ジアリールエテン化合物を溶解または分散し、ベース樹脂を溶解させるものであれば、特に限定されない。具体的には、トルエン、THF等、(2-2)樹脂組成物の項で挙げたものがいずれも使用できる。また、ジアリールエテン化合物をベース樹脂に直接練り混み、押し出し成形法や射出成型法等の従来公知技術を使用して、フィルム状に加工することにより作成してもよい。

層の厚さとしては、0.01～10mmの範囲が好ましい。

なお、支持体1または1'と、発光層2または2'の間には、必要に応じて光反射層、光吸収層あるいは金属箔層等を設けてもよい。この場合には、予め支持体1または1'上に光反射層、光吸収層あるいは金属箔層を設けておき、この上に前記発光体塗布液を塗布、乾燥することによって、発光層2または2'を形成する。

また発光層2または2'の、フォトリソミック層3と接する面に、必要に応じて保護膜を形成してもよい。

保護膜は、酢酸セルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルマール、ポリウレタン等の樹脂を溶剤に溶解させて適当な粘度の保護膜塗布液を調製し、これを先に形成した発光層2または2'上に塗布、乾燥することにより形成する。あるいは、予め成形された保護膜、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどの透明フィルムを、先に形成した発光層2または2'上にラミネートすることにより形成する。

なお、この場合、発光層2または2'は、上述した製造方法とは異なる方法によって製造することも可能である。即ち、予め平滑な支持基板上に保護膜を形成しておき、その上に発光層2または2'を形成したのち、これを保護膜とともに該支持基板から剥離し、支持体1または1'上に転写する。

図2に示す層構成の場合、発光層2および2'に用いる発光体は、同一であっ



ても異なっているもよい。

図2に示す層構成では、放射線曝露に伴うフォトクロミック層3の変色を積層体11の外部から視認または計測できるように、支持体1または1'のうち少なくとも一方に、無色透明な材質を用いることが好ましい。その場合、該透明支持体に、後述する紫外線防止の処置施すことが好ましい。

以上、図1および図2を用いて説明した積層体10、11の層構成は、あくまでも好ましい例に過ぎず、その他にも上述した各層（図示した支持体1、1'、発光層2、2'、フォトクロミック層3に加え、光反射層、光吸収層、金属箔層、保護層等）を任意の組み合わせおよび順序で積層し、場合によっては新たな層を付加することによって、原理的には無数の層構成が可能である。

こうして作成された積層体10または11をそのまま、あるいは必要に応じて成形し、カラー線量計として用いることができる。作成された積層体10または11を放射線に曝露すると、放射線の線量に応じて変色する。該積層体の吸収、透過または反射スペクトルを測定し、吸光度、透過率または反射率の変化量を機械的に、または目視で計測することにより、放射線の線量を見積もることができる。

なお、上述した積層体10および11において、各層間を接着するのではなく、各層を分離可能に構成することもできる。

具体的には、図2の層構成において、発光層2および2'と、フォトクロミック層3との間を接着せずに構成すれば、積層体11は、支持体1および発光層2からなる部分と、支持体1'および発光層2'からなる部分と、フォトクロミック層3からなる部分に分離できることになる。これらの部分を全て積層した状態で放射線に曝露した後、フォトクロミック層3からなる部分のみを取り出して変色状態を測定する構成とすれば、積層体11の中央に存在するフォトクロミック層3の変色状態を外部から測定する必要が無いので、支持体1、1'や発光層2、2'を充分厚く構成することができ、ひいては、放射線の検出感度をより高めることが可能となる。

なお、上述した本発明のフォトクロミック材料の実施態様のうち、放射線によって励起された発光体からジアリールエテン化合物への、エネルギー移動または電子移動が容易である点からは、(2-1)～(2-3)に代表される組成物が好ましく、製造の容易さ、およびカラー線量計としたときの取扱の容易さからは、(2-2)樹脂組成物または(2-3)成形体が好ましい。最も好ましいのは、(2-2)樹脂組成物である。

本発明のフォトクロミック材料には、更に紫外線吸収剤を含有させても良い。

具体的には、フォトクロミック材料が前記(2-1)～(2-3)に代表される組成物の場合には、該組成物の1成分として含有させてもよいし、該組成物を用いて形成したカラー線量計の表面に、紫外線カット層を設けても良い。

またフォトクロミック材料が積層体の場合には、該積層体を構成する層の中に紫外線吸収剤を含有させても良いし、積層体における検出用の放射線入射側に、紫外線カット層を更に積層させても良い。

紫外線カット層は、波長10～450nmの光をカットするものが好ましい。なお本発明において、波長10～450nmの光を「カットする」とは、該波長領域の光透過率を5%以下、好ましくは3%以下とすることを意味する。

このような層を設けたり、紫外線吸収剤を含有させることにより、検出すべき放射線による反応以外に、環境光中などに含まれる紫外線により化合物が反応することが防止され、線量検出の精度が向上する。

環境光に含まれる、波長380～450nm程度の光を吸収するためには、該波長領域に吸収をもつ色素、つまり黄色色素を併用することが好ましい。このような色素に特に制限はないが、例えばオリエント化学工業(株)製OIL YELLOW 3G、BASF社製Neptune(TM) Gelb 075、BAYEL LTD製MACROLEX YELLOW 6Gなどが挙げられる。これらの色素は、その使用形態から、有機溶剤や樹脂になじみやすい油溶性樹脂であることが好ましい。

環境光による線量検出精度への影響、および性能劣化を防ぐためには、波長450nmを超える波長領域の光をも多少カットしてもかまわない。しかし、可視光波長領域の光をカットすることにより、該層が着色するため、カラー線量計における表示部分の色変化が判別し難くなる虞がある。

多くのジアリールエテン系ジアリールエテン化合物に関し、開環体の最大吸収波長が存在する、波長230～420nmの光をカットする層を設けることが、より好ましい。

紫外線カット層の形成方法に特に制限はなく、カラー線量計の形態に応じて、適宜形成すればよい。例えばカラー線量計表面に、公知の紫外線吸収剤を含む組成物を塗布・乾燥・硬化させることにより形成してもよく、また予め紫外線吸収剤を含むフィルムを形成し、これを線量計表面に貼り付けても良い。

紫外線カット層の厚みは、0.01μm～500μm程度の範囲が好ましい。

紫外線カット層に含有させる紫外線吸収剤、および本発明のフォトクロミック材料の一形態である組成物中に、含有させる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アリールエステル系などの公知の化合物があげ

られる。

具体的には、例えば、BASF社製UVINUL D-49、UVINUL D-50；ケミプロ化成（株）製Kemisorb1011、Kemisorb1001；アデカ・アーガス化学（株）製MARK LA-51、MARKLA-31；住友化学（株）製Sumisorb250；竹本油脂（株）社製UVA101；チバ スペシャルティ ケミカルズ社製Tinuvin213、Tinuvin327、Tinuvin1577、SandozのSandouvor3206などがあげられる。

紫外線カット層の形成方法としては、市販の、あるいは予め形成しておいた紫外線カットフィルムを貼付する方法も挙げられる。

紫外線カットフィルムとしては、ポリイミドフィルムや紫外線吸収剤を塗布または練り混んだフィルムなどがあげられる。例えば、富士写真フイルム（株）社製UVGuard；3M社製Scotch tint（TM）スーパーレイヤーSCLARL150、SCLARL400、SCLARL600、ULTRA600、ムシクリアーEco RE80CLIS；三菱化学ポリエステルフィルム（株）社製のハローウインドーTKクリア、BZA-50Kなどの市販の紫外線カットフィルムを使用することができる。

紫外線カットフィルムを自製する場合、例えばベース樹脂、紫外線吸収剤、および必要に応じて油性色素（前述の黄色色素）を含有する組成物を用いて、公知の方法でフィルムを作成する。該組成物を適当な溶媒に溶解後、バーコーターやダイコーターなど公知の方法を用いて、公知の塗布法により作成すればよい。

またはベース樹脂、紫外線吸収剤、油性色素などを混合し、熱を加えて樹脂に練り混み、押し出し成形などの公知技術でフィルム状に加工することもできる。

ベース樹脂としてはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。紫外線吸収剤の含有量は、フィルム形成用組成物における全固形分の1～30重量%が好ましい。

油性色素は、黄色色素として前述した化合物をはじめ、市販のものから適宜選択すればよい。該色素の含有量は、フィルム形成用組成物における全固形分の0.01～20重量%が好ましい。

溶媒としてはベース樹脂、紫外線吸収剤、油性色素などを溶解するものであれば何でもよい。例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、トルエンなどの芳香族系溶媒、メチルエチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル-2-アセテートなどのプロピ

レングリコール系溶媒などがあげられる。

紫外線吸収剤や、前記黄色色素は、それぞれ２種類以上混合して使用してもよい。複数種類を併用することにより、より広い範囲の光線を効率よく吸収できるため好ましい。

本発明のカラー線量計における、紫外線による劣化を防止する手段としては、紫外線カット層を設ける方法がより好ましい。

本発明のフォトクロミック材料が、前記（２－１）～（２－３）に代表される組成物である場合、前述のように、該組成物中に紫外線吸収剤を含有させてもよい。この紫外線吸収剤としては、紫外線カット層に含まれるものとして前記した化合物と同様の化合物が挙げられる。

本発明のカラー線量計は、（２－１）で説明したように、溶液または分散液をセルに封入したものや、（２－２）で説明した樹脂組成物を所望の形状に成形したもの、（２－３）で説明した成形体を所望の形状に成形したもの、あるいは（２－４）積層体などが挙げられる。中でも、輸血用血液などの医療用具への使用という観点からは、これらを用いたタグ状またはシール状のものが好ましい。

具体的には、これらフォトクロミック材料を含むセルや成形物などを、フィルム状または板状の基材の、一部または全面に貼付して、該基材をタグ状に形成し、輸血用血液バッグや医療用器具に結びつけることにより利用する方法が挙げられる。２枚の基材間にフォトクロミック材料を挟み、これをタグ状に形成してもよい。また、（２－４）積層体の支持層をタグ状に形成し、同様に血液バッグや医療用器具に結びつけて使用する方法が挙げられる。結びつける方法に特に制限はなく、血液バッグや医療用器具の形状に応じて、適宜選択される。

シール状のカラー線量計としては、同様に、基材の一部または全面にフォトクロミック材料からなる積層体を貼付し、あるいはフォトクロミック材料を含むセルや成形物を貼付して、裏面に接着剤層または粘着剤層を形成した後、これを血液バッグや医療用器具に貼付して使用する方法が挙げられる。２枚の基材間にフォトクロミック材料を挟み、これをシール状に形成してもよい。また、（２－４）積層体の支持層自体の裏面に、接着剤層または粘着剤層を設けて、シール状にしてもよい。接着剤層および粘着剤層は、接着剤や粘着剤を塗布することにより形成しても良く、また市販の両面テープなどを使用してもよい。

図４にシール状のカラー線量計の例を、図５にタグ状カラー線量計の例を示すが、本発明のタグ状およびシール状カラー線量計は、上述の形態や図示した形態に限定されない。

以上、本発明について詳細に、かつその特定の実施態様について説明してきた

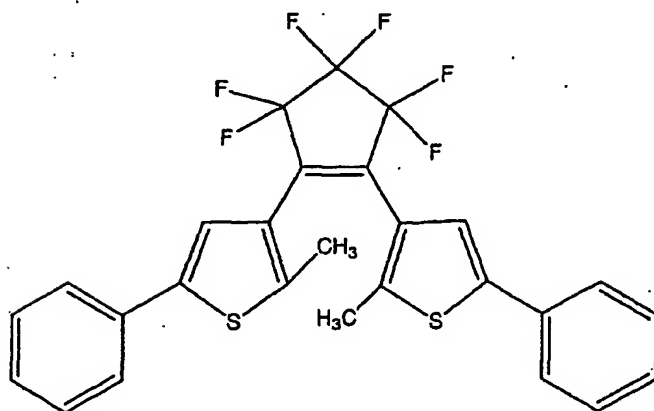
が、本発明についての種々の変更および変形が、本発明の要旨および範囲を逸脱することなくなされ得ることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年6月15日に出願された、日本特許出願No. 2001-181418号に基づくもので、ここに当該日本特許を引用することにより、その全開示内容は本出願中に取り込まれる。

#### 実施例

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

##### ・実施例 1



... (1)

上記ジアリールエテン化合物（フォトクロミック化合物。開環反応の量子収率は $1.3 \times 10^{-2}$ ）(1) 0.02 g およびポリスチレン樹脂0.2 g をトルエン0.51 g に溶解し、紫外発光蛍光体（発光体）として $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  0.1 g を加え攪拌した後、キャスト法により膜厚0.5 mmの白色フィルムを作成した。

作成したフィルムに対して、 $^{60}\text{Co}$ を線源として $\gamma$ 線を100 Gy照射し、照射前後の可視光波長領域の吸収スペクトルを測定した。測定には「島津自動分光光度計 UV-3100PC」（（株）島津製作所製）を用い、化合物(1)の最大吸収波長である600 nmにおける吸光度を測定した。結果を表1に示す。

##### ・実施例 2

実施例1の紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ を $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ に換えた他は、実施例1と同様の条件で実験を行なった。結果を後述する表1に示す。

・実施例 3

紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  4 g とポリビニルブチラール 0.5 g をエタノール 5 ml に添加して攪拌後、透明なポリエチレンテレフタレート上に反射板としてアルミ箔を設けた支持体上に、バーコーター法を用いて塗布成膜を行ない、厚さ 0.1 mm の発光層を形成した。さらにその上に、ポリスチレン樹脂 0.2 g、上記化合物（1）（フォトクロミック化合物）0.02 g をトルエンに溶解させたものをキャストして、厚さ 0.3 mm のフォトクロミック層を形成した。作成したフィルムに対して、 $^{60}\text{Co}$  を線源として  $\gamma$  線を 100 Gy 照射し、照射前後のフォトクロミック層の可視領域における吸収スペクトルを測定した。 $\gamma$  線の照射前後における波長 600 nm の吸光度変化を後述する表 1 に示す。

・比較例 1

実施例 1 の紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  を除いた他は、実施例 1 と同様の条件でフィルムを作成し、実施例 1 と同様な実験を行なった。結果を表 1 に示す。

・比較例 2

実施例 1 の紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  を  $\text{HfO}_2$  に換えた他は、実施例 1 と同様の条件でフィルムを作成し、実施例 1 と同様な実験を行なった。結果を表 1 に示す。

・比較例 3

実施例 1 の紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  を  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  に換えた他は、実施例 1 と同様の条件でフィルムを作成し、実施例 1 と同様な実験を行なった。結果を表 1 に示す。

・比較例 4

実施例 3 の紫外発光蛍光体（発光体） $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  を含有する発光層を除いた他は、実施例 3 と同様の条件でフィルムを作成し、実施例 1 と同様な実験を行なった。結果を表 1 に示す。

・実施例 4～6

以下、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$  を各々表 1 に示す蛍光体に変更した以外は、実施例 1 と同様にキャスト法でフィルムを作成した。これらについて、実施例 1 と同様に  $\gamma$  線照射前後の波長 600 nm における吸光度変化を測定し、結果を表 1 に示した。

表 1

	フォトクロミック化合物	発光体 (発光波長/nm)	照射光 (強度)	フォトクロミック材料 の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長600nm における吸光度 変化量:(a)	比較例1における (a) に対する、 吸光度変化量の相 対値*1
実施例 1	化合物 (1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.15	6
実施例 2	化合物 (1)	SrB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> (369nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.036	1.4
実施例 3	化合物 (1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-4) 積層体	0.5	0.07	2.8*1
実施例 4	化合物 (1)	ZnS:Ag (450nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.4
実施例 5	化合物 (1)	CaWO <sub>4</sub> (425nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.097	3.9
実施例 6	化合物 (1)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385nm)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.4
比較例 1	化合物 (1)	なし	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.025	1
比較例 2	化合物 (1)	HfO <sub>2</sub> (蛍光発光しない)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.008	0.32
比較例 3	化合物 (1)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (蛍光発光しない)	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.0019	0.08
比較例 4	化合物 (1)	なし	γ線 ( <sup>60</sup> Co) (100Gy)	(2-4) 積層体	0.5	0.025	1

\*1: 実施例 3 のみ、比較例 4 に対する相対値

表1において、吸光度変化量の相対値（最右欄）が大きいほど、放射線（ $\gamma$ 線）の検出感度が高いと考えられる。本発明のフォトクロミック材料を含むフィルム（実施例1～6）の吸光度変化量の相対値は、本発明のフォトクロミック材料を含まないフィルム（比較例1～4）の吸光度変化量の相対値よりも大きいことから、本発明のフォトクロミック材料を含有するフィルムは放射線の検出感度が高いことが分かる。

次に、X線照射によるサンプルの吸光度変化を調べた。

・実施例7

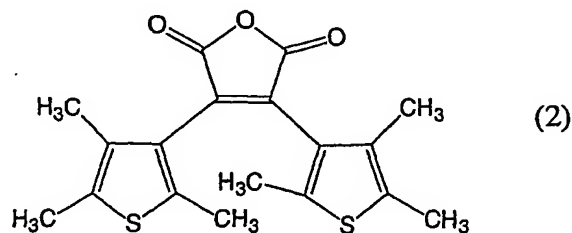
実施例1で作成したサンプルに、ソフテックス（株）製 軟X線照射装置「SOFT EX M-80W特型（50kV、4mA）」を使用して、45GyのX線を照射したところ、サンプルが青色に変色した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。

・実施例8

蛍光体を $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ から $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ に変更した他は、実施例1と同様にサンプルを作成し、実施例7と同様にX線を照射したところ、サンプルが青色に変色した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。なお、このサンプルは、100GyのX線を照射した場合にも変色しなかった。

・比較例5

ジアリールエテン化合物を下記化合物（2）



に変更した他は、実施例7と同様にサンプルを作成し、実施例7と同様にX線を照射したところ、サンプルは変色しなかった。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長600nmにおける吸光度変化を測定した。結果を表2に示す。なお、上記化合物（2）を用いたサンプルは、100GyのX線を照射した場合にも、吸光度変化が見られなかった。

・比較例6



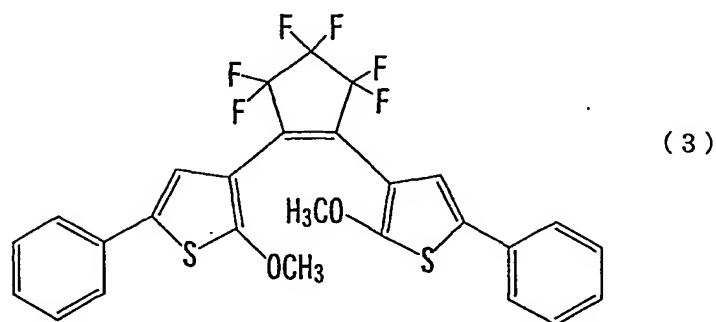
比較例 1 で作成したサンプルに対し、実施例 7 と同様に X 線を照射した。照射前後のサンプルの吸収スペクトルについて、波長 600 nm における吸光度変化を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

	フォトクロミック化合物	発光体	照射光 (強度)	フォトクロミック材料 の形態	フォトクロミック化合物を含む層の厚み (mm)	波長600nm における吸光度 変化量: (a)	比較例6における (a) に対する、 吸光度変化量の相 対値
実施例 7	化合物 (1)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.17	7
実施例 8	化合物 (1)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.11	4.8
比較例 5	化合物 (2)	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (350nm)	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0	0
比較例 6	化合物 (1)	なし	X線 (45Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.5	0.023	1

表 2 に示すように、一般式 (I) に示すジアリールエテン化合物を使用しない場合、通常、輸血用血液に使用する程度の強度の X 線照射では、変色を示さなかった。

・実施例 9



上記ジアリールエテン化合物（フォトクロミック化合物。開環反応の量子収率は  $1.7 \times 10^{-5}$ ）(3) 0.02 g およびポリスチレン樹脂 0.2 g をトルエン 0.51 g に溶解し、紫外発光蛍光体（発光体）として BaFCl : Eu<sup>2+</sup> 0.1 g を加え攪拌した後、キャスト法により膜厚 0.3 mm の白色フィルムを作成した。

作成したフィルムに対して、実施例 7 と同様の X 線装置を用いて、X 線を 15 Gy 照射し、照射前後の可視光波長領域の反射スペクトルを測定した。測定には積分級付属装置「ISR-3100」（株）島津製作所製）を用い、化合物 (3) の最大吸収波長である 645 nm における反射率を測定した。結果を表 3 に示す。

・比較例 7

蛍光体である BaFCl : Eu<sup>2+</sup> を使用しない以外は、実施例 9 と同様に白色フィルムを作成し、波長 645 nm における反射率の変化を測定した。結果を表 3 に示す。

表 3

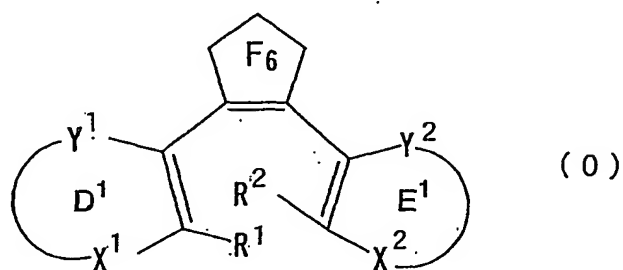
	フोटクロミック化合物	発光体	照射光 (強度)	フोटクロミック材料 の形態	フोटクロミック化 合物を含む層の厚み (mm)	波長 645 nm における反射率 変化量: (b)	比較例 7 における (b) に対する、 反射率変化量の相 対値
実施例 9	化合物 (3)	BaFCl:Eu <sup>2+</sup> (385 nm)	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.3	0.51	7
比較例 7	化合物 (3)	なし	X線 (45 Gy)	(2-2) 樹脂組成物	0.3	0.07	4.8

#### 産業上の利用可能性

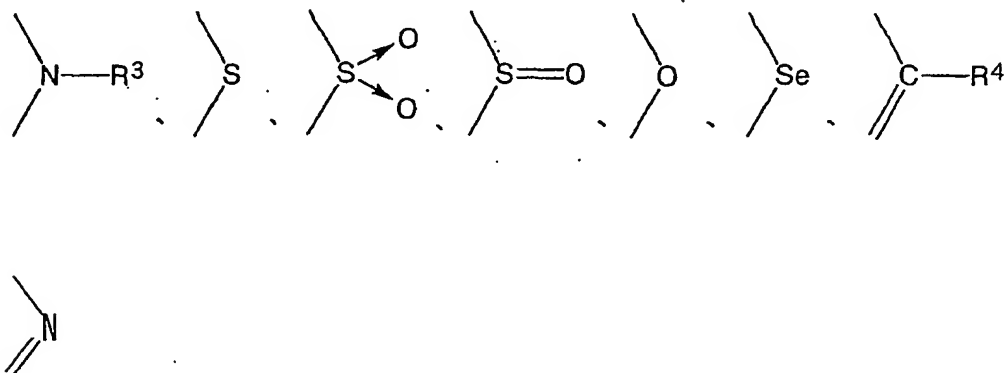
本発明のフォトクロミック材料およびこれを用いたカラー線量計によれば、特定の波長帯の光照射によって変色異性体に転換するジアリールエテン化合物と併せて、放射線を吸収して前述の波長帯と重なる波長帯の光を発する発光体を用いることにより、照射された放射線を効率的に検出することができ、その線量を高い感度で測定することが可能となる。

## 請求の範囲

1. 放射線の照射により発光する発光体と、ジアリールエテン化合物とを、含有するフォトクロミック材料において、  
 該ジアリールエテン化合物が下記一般式(0)で表わされ、かつ該ジアリールエテン化合物の開環体または閉環体の吸収スペクトルと、該発光体の発光スペクトルとが、重複していることを特徴とする、フォトクロミック材料。



ただし、上記一般式(0)において、基 $R^1$ および基 $R^2$ は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。基 $X^1$ 、基 $X^2$ 、基 $Y^1$ および基 $Y^2$ 各々独立に、



のいずれかを表わす。

基 $R^3$ は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

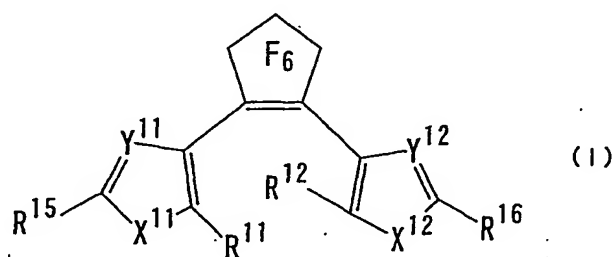
基 $R^4$ は水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

環 $D^1$ は、基 $X^1$ 、基 $Y^2$ およびこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成

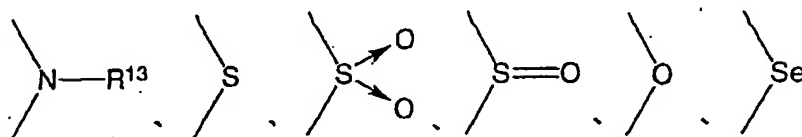
された、置換されていてもよい、5員環または6員環の芳香族環を表わし、環E<sup>1</sup>は、基X<sup>2</sup>、基Y<sup>2</sup>およびこれらと結合する2つの炭素原子とともに形成された、置換されていてもよい、5員環または6員環の芳香族環を表わす。

環D<sup>1</sup>および環E<sup>1</sup>にはさらに、置換されていてもよい5員環または6員環の芳香族環が縮合していてもよい。

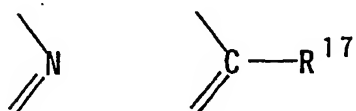
2. 前記一般式(0)で表されるジアリールエテン化合物が、下記一般式(I)で表される、請求項1記載のフォトクロミック材料。



ただし、上記一般式(I)において、基R<sup>11</sup>および基R<sup>12</sup>は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。基X<sup>11</sup>および基X<sup>12</sup>は各々独立に、



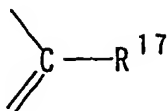
のいずれかを表し、基Y<sup>11</sup>および基Y<sup>12</sup>は各々独立に、



のいずれかを表わす。

基R<sup>15</sup>および基R<sup>16</sup>は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

基Y<sup>11</sup>および／または基Y<sup>12</sup>が

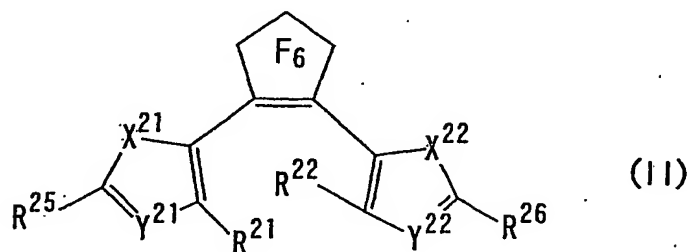


である場合には、基  $R^{15}$  および／または基  $R^{16}$  が基  $R^{17}$  と結合して、5員環または6員環の芳香族環を形成していてもよい。該芳香族環は置換基を有していてもよい。

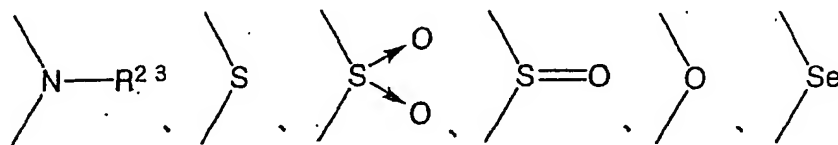
基  $R^{13}$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

基  $R^{17}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

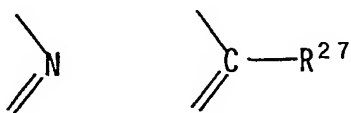
3. 前記一般式 (O) で表されるジアリールエテン化合物が、下記一般式 (II) で表される、請求項 1 記載のフォトクロミック材料。



ただし、上記一般式 (II) において、基  $R^{21}$  および基  $R^{22}$  は各々独立に、アルキル基、シクロアルキル基またはアルコキシ基を表わす。基  $X^{21}$  および基  $X^{22}$  は各々独立に、



のいずれかを表わし、基  $Y^{21}$  および基  $Y^{22}$  は各々独立に、

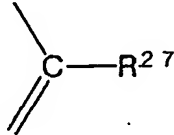




のいずれかを表わす。

基  $R^{25}$  および基  $R^{26}$  は各々独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいヘテロアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

基  $Y^{21}$  および／または基  $Y^{22}$  が



である場合には、基  $R^{25}$  および／または基  $R^{26}$  が基  $R^{27}$  と結合して、5員環または6員環の芳香族環を形成していてもよい。

基  $R^{23}$  は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

基  $R^{27}$  は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいシクロアルキル基を表わす。

4. 該ジアリールエテン化合物が熱不可逆性である、請求項1～3のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料。
5. 該ジアリールエテン化合物の、開環反応の量子収率が  $10^{-3}$  以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料。
6. 該発光体が紫外線発光蛍光体である、請求項1～5のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料。
7. 該発光体と該ジアリールエテン化合物とを含有する組成物である、請求項1～6のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料。
8. さらに紫外線吸収剤を含有する、請求項7に記載のフォトクロミック材料。
9. 該発光体を含有する層、および該ジアリールエテン化合物を含有する層を含む積層体である、請求項1～6のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料。
10. 請求項1～9のいずれか1項に記載のフォトクロミック材料を用いて作成された、カラー線量計。
11. シール状である、請求項10に記載のカラー線量計。
12. タグ状である、請求項10に記載のカラー線量計。

図1

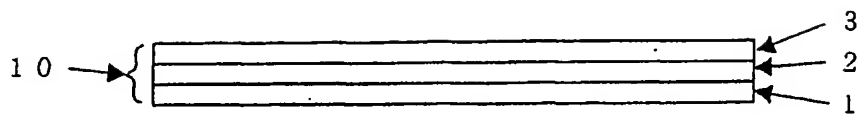


図2

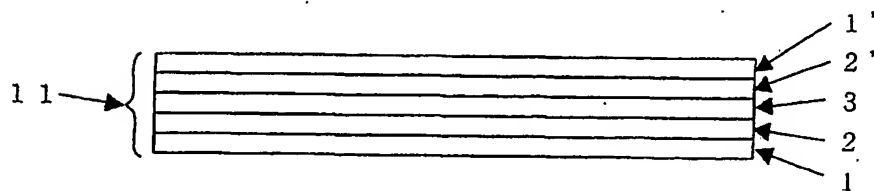


図3

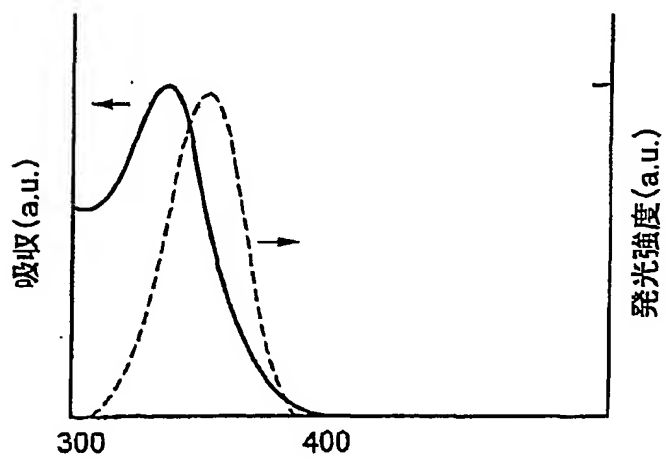


図 4

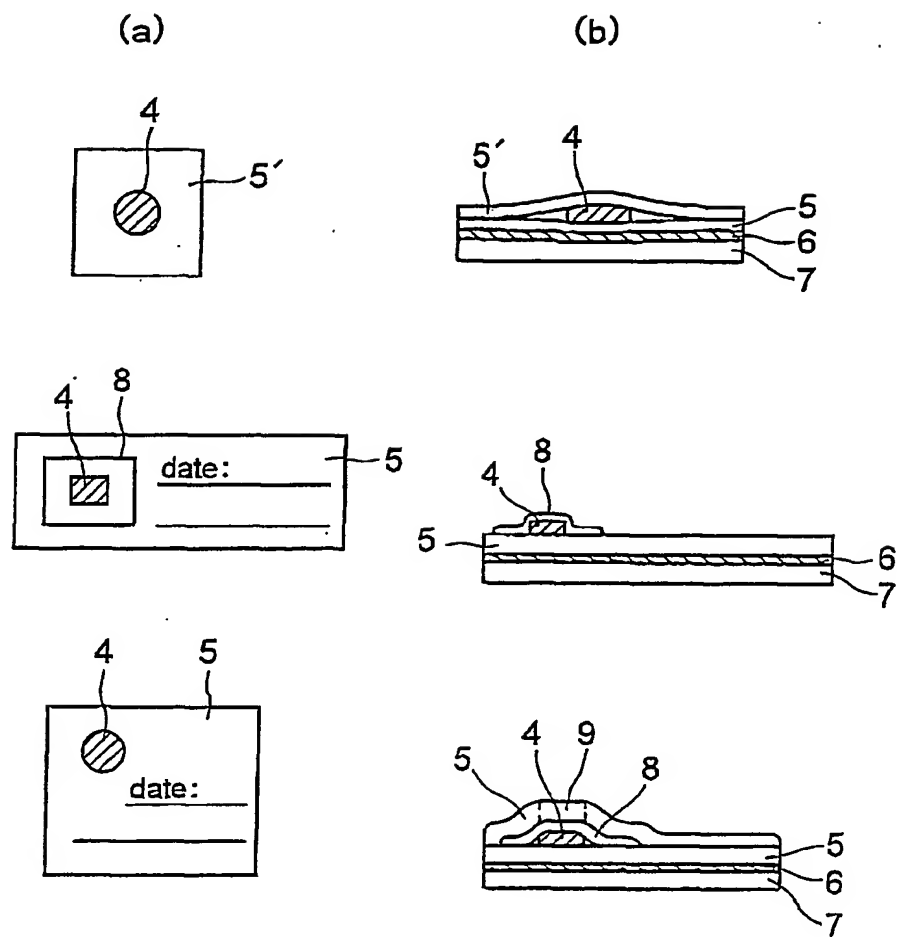
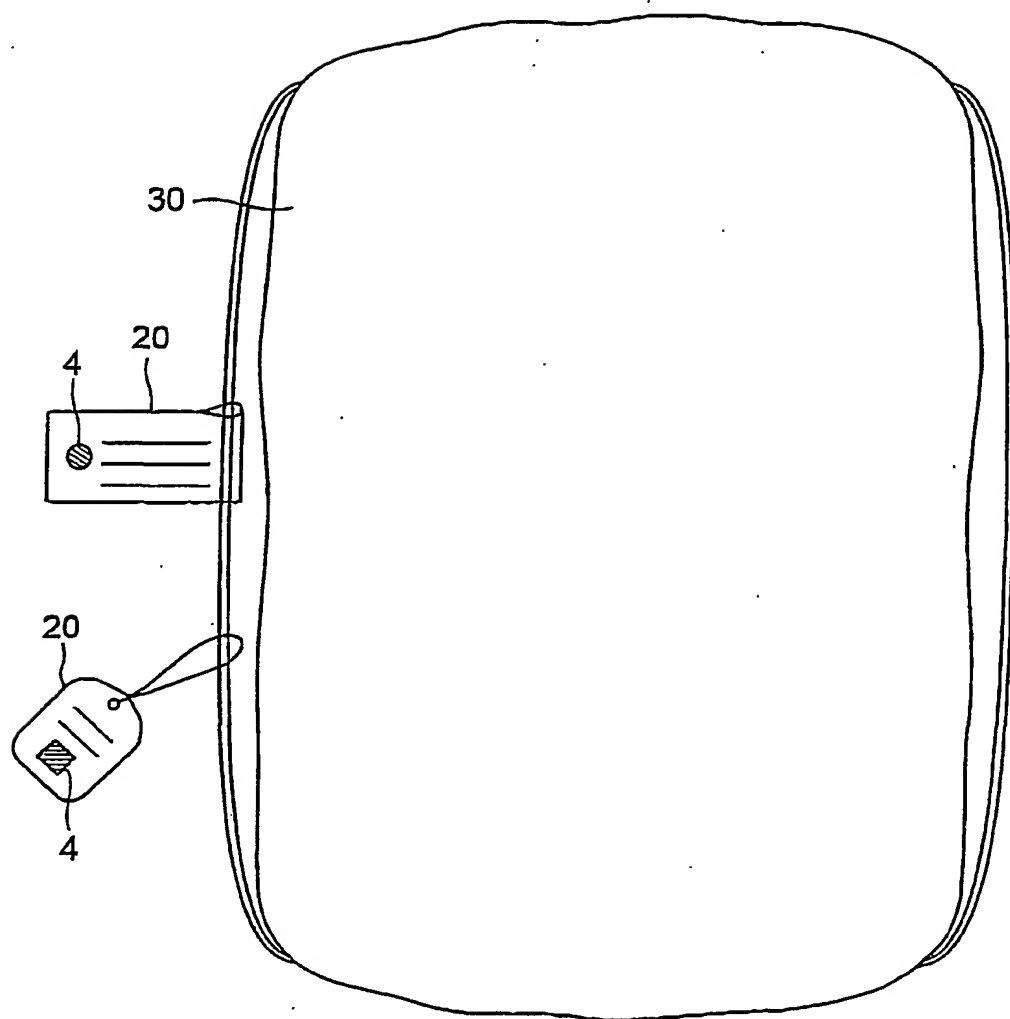


図 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K9/02, G01T1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K9/02, G01T1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), WPI (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-258348 A (Masahiro IRIE), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2-216493 A (Mitsubishi Genshiryoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 August, 1990 (29.08.90), Claims; page 2, upper right column, last line to lower left column, line 2 (Family: none)	1-12
A	JP 10-251630 A (Masahiro IRIE), 22 September, 1998 (22.09.98), Par. No. [0007] (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 September, 2002 (06.09.02)	Date of mailing of the international search report 24 September, 2002 (24.09.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05972

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Masahiro IRIE et al., "Radiation-Induced Coloration of Photochromic Dithienylethene Derivatives", Bull.Chem.Soc.Jpn., Vol.72, pages 1139 to 1142, 1999	1-12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K9/02, G01T1/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09K9/02, G01T1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-258348 A(入江正浩)1999.09.24 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-216493 A(三菱原子力工業株式会社)1990.08.29 特許請求の範囲、第2頁右上欄最下行~同頁左下欄第2行 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-251630 A(入江正浩)1998.09.22 段落0007 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.09.02

国際調査報告の発送日

24.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	<p>Masahiro IRIE et al.                      "Radiation-Induced Coloration of Photochromic                      Dithienylethene Derivatives"                      Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 72, p. 1139-1142 , 1999</p>	1-12